Prix goblet 1913 (3)

Prix Goblet 1/6
1912

Domicent

Grimm

Déposé pour le Prix Gobley (1913). 3

# Contribution à l'étude des Carbures des terres rares du groupe cérique

—




par

A. Damiens

Licencié ès-Sciences physiques

Interne des Hôpitaux

# I N T R O D U C T I O N

..............



Parmi les nombreux carbures métalliques susceptibles de se former au four électrique par l'action du charbon sur les oxydes, le groupe des métaux rares présente quelques caractères intéressants, qui ont déjà suscité de nombreuses recherches. Les résultats obtenus par les différents auteurs ne sont pas toujours concordants, certaines réactions particulièrement complexes n'ont pas été étudiées à fond, et il subsiste une certaine obscurité sur de nombreux points.

La propriété certainement la plus curieuse de ces composés est celle qu'ils ont de se laisser attaquer par l'eau, en dégageant des mélanges gazeux surtout formés d'après les auteurs, de carbures d'hydrogène mêlés parfois d'hydrogène libre. Cette réaction à priori difficile à interpréter, étant donné la complexité des produits qui y entrent, a conduit ceux qui l'ont étudiée à donner aux carbures qui la fournissent une place toute spéciale dans la classe des carbures métalliques. On peut admettre que ces derniers dérivent directement des carbures d'hydrogène par substitution à l'hydrogène de ceux-ci du métal correspondant. Un fait vient d'ailleurs appuyer cette manière de voir d'une façon assez nette: l'acétylène réagit sue certains métaux directement, à des températures inférieures à celle de sa pyrogénation, pour donner

naissance au carbure et mettre en liberté de l'hydrogène. C'est le cas pour le sodium, le potassium et le magnésium, (Berthelot), pour le lithium et le calcium, qui fournissent à la fois un hydrure et un carbure ( Guntz, Moissan ). Pour les métaux du premier groupe, les hydrures sont instables dans les conditions de l'expérience, et l'hydrogène se trouve par là même libéré.

On peut donc regarder les carbures alcalinoterreux et de lithium comme des carbures acétyléniques: le métal divalent remplace les deux atomes d'hydrogène dans la molécule d'acétylène.

L'action de l'eau sur de tels produits engendre par une réaction très simple de l'acétylène et un oxyde métallique de la forme MO :

$$C^2M + H^2O = MO + C^2H^2$$

La quantité d'acétylène obtenue est théorique; d'ailleurs dans toutes les réactions que nous allons indiquer, le rendement est toujours intégral.

Le carbure de manganèse $Mn^3C$ donne par l'eau un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène. L'oxyde formé est MnO. On peut représenter cette réaction de la façon suivante:

$$Mn = C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Mn}{\diagdown Mn} + 3\ H^2O = CH^4 + H^2 + 3\ MnO$$

Le carbure est considéré comme dérivé du méthane. Il doit en être de même des carbures d'aluminium et de glucinium,

qui donnent par l'action de l'eau du méthane pur. Moissan représentait cette réaction par l'équation suivante:

$$( Al \equiv C - Al = C = Al - C \equiv Al ) + 6 H^2O = 3 CH^4 + 2 Al^2O^3$$

Ces quelques exemples montrent que si à chaque carbüre métallique on peut rattacher un carbure d'hydrogène déterminé, la nature des gaz dégagés par l'action de l'eau est intimement liée à la nature de l'oxyde simultanément mis en liberté.

Les carbures des métaux rares et ceux d'uranium et de thorium répondent aussi à la formule $C^2M$, mais le métal étant ici trivalent ou tétravalent, on ne saurait comparer cette formule à celle des carbures $C^2M$ où M est un métal bivalent. Comme dérivés acétyléniques, ils devraient avoir une forme telle que:

```
C \           / C
|||  M - C ≡ C - M  |||
C /           \ C
```

ou en formule brute: $C^6M^2$ , ou $( C^3M )^n$ . Et cependant, alors que les carbures alcalinoterreux donnent par l'eau de l'acétylène pur, en proportion théorique, ceux-ci donnent dans les mêmes conditions des mélanges gazeux complexes, où les auteurs ont jusqu'ici reconnu la présence de méthane, d'acétylène, d'éthylène et plus rarement, d'hydrogène. L'étude de l'oxyde qui prend naissance n'a jamais été tentée, des raisons d'analogie ayant seulement été invoquées pour permettre de donner à la réaction une explication logique: on a admis que cet oxyde était celui qui correspondait aux sels que l'on obtient lorsque

l'on attaque les carbures non plus par l'eau , mais par des acides. La raison fort juste que l'on donnait pour justifier ce raisonnement était que les produits gazeux obtenus dans l'un et l'autre cas avaient des compositions très voisines.

Aucun essai ne fut d'ailleurs fait pour étudier cet oxyde directement: les auteurs qui se sont occupés de la question ont simplement constaté la formation, lorsque l'on attaque par l'eau les carbures des terres rares, d'hydrates très facilement altérables à l'air dans quelques cas, stables dans d'autres.

Il nous a semblé que l'étude approfondie de cette réaction pouvait mériter attention, et nous avons cherché à en étudier les différents termes, de façon à pouvoir lui donner une interprétation basée sur des faits bien établis: c'est le but de ce travail, en ce qui concerne les carbures des terres du groupe cérique: cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium.

Nous avons été amené à reprendre en outre l'étude d'une combinaison décrite par M. Sterba, et désignée par lui sous le nom d'oxycarbure de cérium, et à chercher si ce corps était bien un composé défini. Nous avons dans ce but utilisé les méthodes métallographiques, qui sont dans un tel cas d'un secours précieux pour appuyer les données de l'analyse chimique.

Au cours de cette partie de notre travail, nous avons été conduit à faire des surfaces polies des carbures eux-mêmes Elles nous permettront d'apporter une nouvelle preuve de la nature parfaitement définie de ces composés. Toutes nos analyses seront d'ailleurs absolument concordantes avec les formules qui leur ont été attribuées par les auteurs.

Dans l'exposition de notre travail, nous allons dans un premier chapitre faire l'historique de la question: nous montrerons les divergences de vue des différents auteurs, et de quelle manière nous avons cru devoir comprendre et organiser nos recherches.

Nous étudierons ensuite la préparation des carbures, et celle des produits purs dont nous sommes parti pour les obtenir Nous exposerons les méthodes analytiques précises susceptibles d'être utilisées pour en connaitre la composition. Nous donnerons alors les résultats obtenus.

Dans une troisième partie, nous ferons l'étude des gaz dégagés par l'action de l'eau sur les carbures. Nous avons employé pour étudier les produits gazeux la méthode générale publiée par M. Lebeau, avec notre collaboration, pour l'analyse des mélanges d'hydrocarbures gazeux et d'hydrogène; Nous en rappelerons les différentes phases, nous exposerons quelques détails de technique, puis nous donnerons pour chaque carbure les analyses que nous avons faites.

Nous aborderons, dans un quatrième chapitre, l'étude de la composition de l'oxyde hydraté qui prend naissance dans l'hydrolyse de chaque carbure. De longs tatonnements nous ont amené à employer une méthode que nous décrirons ici et qui est susceptible d'être utilisée pour la préparation et l'analyse de nombreux produits altérables à l'air. Nous dirons ensuite quels résultats nous avons obtenus.

Nous placerons dans une cinquième partie l'étude des produits intermédiaires de la carburation de l'oxyde cérique. Nous utiliserons dans cette recherche, à côté de l'analyse chimique, l'examen des surfaces polies que nous avons préparées. Nous ver

rons

à quelles conclusions conduisent les recherches faites dans cette voie, ainsi que l'analyse des gaz dégagés par l'action de l'eau et des acides sur des oxydes de plus en plus car - burés.

# H I S T O R I Q U E .

........

L'histoire des carbures des terres rares est fort courte, et elle ne commence en réalité que lors des belles recherches de Moissan sur l'emploi du four électrique.

Toutefois, il convient de rappeler ici brièvement les tentatives nombreuses faites avant lui pour préparer ces composés par pyrogénation de certains sels organiques.

Mosander (I), le premier, crut avoir préparé du carbure de cérium en décomposant à l'abri de l'air de l'oxalate correspondant. Il obtint une poudre noire, inattaquable par les acides, brûlant à l'air, si l'on élève quelque peu sa température

Aprè lui, Göbel (2), calcinant le formiate de cérium pensa que les produits obtenus étaient un mélange d'oxyde et de cérium métallique. De même Popp (3), considéra le produit résultant de la décomposition de l'oxalate, comme étant le métal même

Plus tard, Delafontaine (4), reprenant cette question, obtint un corps qu'il regarda comme un carbure et auquel il assigna la formule $CeC^2$ (équivalents). Il prépara les produits correspondants de lanthane et didyme.

---

(I) Mosander.- Pogg. Ann. t.II. p.406. I827.

(2) Göbel.- Schweiggers 67. 78. I833.

(3) Popp.- Ann. Chem. Pharm. t.I3I. p.359. I864.

(4) Delafontaine.- Arch. Phys. Nat. (2) t.22. p.30. I865.

Le carbure de cérium de Delafontaine se présente sous forme d'un produit noir et dense, difficilement attaquable par les acides même chauds et concentrés. Ceux de lanthane et de didyme sont un peu moins résistants à cette action. Les propriétés aujourd'hui connues des carbures de ces métaux montrent que l'auteur n'a pu se trouver en présence de ces composés.

Toutes ces recherches ne donnèrent en réalité aucun composé défini. Bührig (I), en reprit l'étude, refit les expériences de Mosander et de Delafontaine et n'obtint jamais qu'un mélange de carbone et d'oxydes céreux et cérique. En I904, Sterba (2), fit une étude critique de tout ce qui avait été fait antérieurement sur cette question; il constata que la décomposition de l'oxalate se fait avec dégagement d'un mélange gazeux constitué par 55, I8 % de $Co^2$ et 44,82 % de CO. La poudre noire amorphe, produit de la pyrogénation cède la majeure partie de son cérium aux acides faibles, ce qui montre la présence de l'oxyde céreux. Le produit résultant de cette attaque serait le carbure de Mosander. Il n'est pas homogène au microscope: il contient comme l'ont montré les essais de l'auteur du carbone libre, de l'oxyde cérique et de l'oxalate non décomposé. Le succinate a donné des résultats identiques.

Sterba a donc montré que la pyrogénation des sels organiques ne pouvait ici donner lieu à la formation des carbures

---

(I) Bührig.- Journal für prakt. Ch. (2) t.I2. p. 2I5. I875.

(2) Sterba._Ann Chim. Phys. t.8.p.209. I904.

définis. En ce qui concerne la réduction des oxydes par le charbon, il nous faut arriver à l'époque des recherches de H.Moissan sur la chimie des hautes températures et sur l'emploi du four électrique pour trouver des travaux définitifs sur cette question .

Une expérience fort curieuse cependant, fut faite, bien avant toutes celles que nous venons de rappeler et fournit à Children, son auteur, un produit carboné de cérium présentant quelques-uns des caractères de celui que nous connaissons aujourd'hui.

L'article est intitulé: Précis sur quelques expériences faites avec une grande batterie voltaïque, extrait des transactions philosophiques (Londres), et il fut traduit aux annales de Chimie (I). Il est antérieur à tout ce que nous avons vu jusqu'ici.

Children utilisant une batterie voltaïque de dimensions considérables, en étudiait les différents effets. Il put entre autres fondre une tige de platine de I/6e de pouce de diamètre (4 m/m 5) et longue de 2 pouces I/4.

Il tenta de fondre certains oxydes réfractaires, et dans ce but, plaçait la substance soumise à l'expérience dans une petite excavation pratiquée dans un morceau de charbon de bois bien brûlé qui flottait à la surface d'un bain de mercure: il complétait le circuit avec un second morceau de charbon en contact avec l'autre pôle par de gros fils de cuivre.

Nous rapportons in extenso le récit de l'expérience faite avec l'oxyde de cérium, qui était alors un mélange complexe

---

(I) Children.- Ann. Chim. t.96. P.I20. I8I5.

d'oxydes de cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium.

"Ve expérience.- Oxyde de cérium.- Il se fondit, et ayant "été fortement chauffé, il brûla avec une flamme grande, vive "et blanche, se volatilisa en partie, mais ne fut pas réduit. "L'oxyde fondu ayant été exposé à l'air pendant quelques heures "se changea en une poudre d'un brun clair, qui contenait une "foule de petites particules brillantes ayant un lustre argenté, "et qui exhalait une odeur analogue à celle de l'hydrogène "phosphoré."

Ces caractères rappellent ceux du carbure préparé au four électrique par l'action d'un excès de charbon sur l'oxyde de cérium. Ce corps se délite en effet à l'air en donnant une poudre plus ou moins brune parsemée de lamelles minces et brillantes de graphite, et en dégageant des produits gazeux dont l'odeur alliacée rappelle celle de l'hydrogène phosphoré. La présence de graphite dans le produit de Children semblerait indiquer que la carburation a été très poussée puisqu'il aurait pu se trouver au refroidissement un excès de carbone susceptible de cristalliser.

Children ne poussa d'ailleurs pas davantage ses recherches et ne donna pas l'explication des phénomènes extrêmement intéressants qu'il avait entrevus. Son expérience ne fut pas reprise et elle tomba dans l'oubli.

Ce n'est que près d'un siècle plus tard, lorsque l'emploi du four électrique fut entré dans la pratique des laboratoires

que Petterson (I), appliquant le mode général de préparation des carbures métalliques, indiqué par H. Moissan, prépara les carbures d'Yttrium, de lanthane et de didyme.

Il employa un dispositif destiné à empêcher l'action de l'air sur les produits qu'il préparait. La masse traitée constituait une des électrodes, l'autre était formée par une baguette de charbon mobile plongeante. Le four était clos et un courant d'hydrogène y circulait. Il opérait avec un courant de 60 volts, et 45-100 ampères.

Il prépara les carbures d'yttrium, de lanthane et de didyme et dans son article des "Berichte" on trouve cette phrase: "Pour le cérium, M^r Guinchard a récemment obtenu le carbure". Nous n'avons trouvé nulle part une publication de cet auteur relative à cette expérience.

Petterson fit l'analyse de ses produits. Il montra que la formule était $YC^2$ et $LAC^2$ . Il les décrivit comme cristallisés, cassants, blonds sur cassure fraiche, ou jaunes de laiton. Il montra que dès qu'ils ont été touchés par l'humidité de l'air, ce qui se fait très rapidement, la cassure plane à aspect métallique se change en une couche d'oxyde mince et grise, presque

---

(I) Svensk Kemisk Tidsskrift VI. N°7. p.176; présenté à la session de la Chem. Gesellchaft de Stockolm, le 18 Octobre 1894, où les préparations de ces carbures furent indiquées - Berichte. t.28. p.2419. 1895.
Petterson. Bihang Till. K. Svenska. vet. AKAD. Handlingbar (supplément des C.R. de l'Académie Royale Suédoise): Bd.21. Afd.II. N° 1. p.6. 1895.

aussi vite qu'une coupure fraiche de sodium métallique. Il constata l'attaque par l'eau, avec dégagement d'hydrogène et de carburs d'hdrogène, et formation d'oxyde hydraté.

Il analysa en outre ces carbures par combustion dans un tube de platine traversé par un courant d'oxygène. L'acide carbonique formé était reçu dans de l'eau de baryte et le carbonate de baryte ultérieurement décomposé permettait de le mesurer volumétriquement. L'oxyde était pesé, le graphite dosé par solution du carbure dans l'acide azotique dilué, filtration dans un entonnoir de platine avec de l'amiante et calcination de celui-ci.

Cet auteur ne recherchait qu'un procédé de préparation des chlorures et il lui parut commode de passer par les carbures qu'il n'étudia d'ailleurs pas autrement.

C'est Henri Moissan qui mit en lumière toutes les propriétés de ces composés (I). Il reprit ceux qu'avait préparés Petterson, et obtint les autres qui étaient restés inconnus jusqu'à

---

(I) H. Moissan.- Carbure de Cérium :
C.R. t.I22. p. 357. I896
Carbure de Lanthane:
C.R. t.I23. p.I48. I896.
Bull. Soc. Chim. (3) t.I5. p.I293. I896.
Carbure de Prasoédyme :
C.R. t. I3I. p. 595; I900.
Carbure de Néodyme :
C.R. t.I3I. p.595. I900.
Carbure de Samarium :
C.R. t;I3I. p.924. I900.
Ann. Chim. Phys. (7) t. 22. pIIO. I90I.

lui. Dans le groupe cérique dont nous nous occupons plus spécialement, il étudia d'une façon systématique les carbures de cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium. Il en donna un mode de préparation simple et pratique et m it en évidence leurs propriétés souvent très intéressantes.

La préparation était réalisée au four électrique, soit dans un creuset de charbon, soit dans un tube fermé pour éviter l'action des vapeurs de carbone et de calcium toujours abondantes dans le four en activité.

Des analyses furent faites d'une façon très simple : on dosait le carbone par combustion: l'oxyde pesé fournissait le poids de métal. Si l'échantillon contenait du graphite, on en dissolvait un poids connu dans l'acide azotique, et le graphite résiduel était comburé dans un tube de porcelaine, à température élevée.

Moissan constata de cette façon que tous ces produits répondent à la formule générale $MC^2$.

Il fit ensuite l'étude des propriétés de ces composés, étudia l'action des différents agents chimiques et s'attacha surtout à l'étude de la réaction fournie avec l'eau. Il obtint des mélanges complexes, à odeur alliacée, de carbures d'hydrogène gazeux, liquides et même solides. Il étudia les gaz et voici le résultat de ses analyses :

Carbure de Cérium :

| | |
|---|---|
| acétylène | 75. |
| èthylène | 3.5 |
| méthane | 21.5 |

Carbure de lanthane :

| | |
|---|---|
| acétylène | 7I. |
| éthylène | 2. |
| méthane | 27. |

Carbure de néodyme :

| | |
|---|---|
| acétylène | 66. |
| carbures éthyléniques | 6. |
| carbures forméniques | 28. |

Carbure de praséodyme :

| | |
|---|---|
| acétylène | 67.5 |
| carbures éthyléniques | 2.5 |
| carbures forméniques | 30. |

Carbure de samarium :

| | |
|---|---|
| acétylène | 70.I |
| carbures éthyléniques | 7.6 |
| hydrogène et carbures forméniques | 22.3 |

La méthode employée pour faire ces analyses de gaz était la suivante :(I)

Les carbures acétyléniques étaient absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal, les éthyléniques par le brome et le gaz restant était soumis à la combustion endiométrique: supposé constitué par un mélange de méthane et d'hydrogène, la combustion donnait un certain volume d'acide carbonique

---

(I) H. Moissan.- C.R. t.I23. p.I48. I896.
ANN. (7) t.9. p.3I3. I896.

égal à celui du méthane.

$$CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$$

L'hydrogène était déduit par différence: sa présence ne fut d'ailleurs constatée que dans le cas de carbure de samarium, car le volume d'acide carbonique obtenu dans les combustions s'est toujours trouvé voisin du volume du gaz soumis à l'analyse.

Moissan montra l'influence de la nature du liquide d'attaque et de sa température. C'est ainsi que l'eau à la température ordinaire donnerait avec le carbure de cérium 75 % d'acétylène, en donne 78.5 % à 0°; de même l'action des acides serait un peu différente de celle de l'eau: pour le produit dont nous venons de parler, l'acide chlorhydrique fournirait 65.8 % d'acétylène, l'acide azotique, oxydant énergique, 83 %. Cet auteur reconnut en outre la présence de carbures liquides et solides: il constata qu'ils étaient formés de carbures saturés et non saturés et qu'ils correspondaient à 3 ou 4 % du carbone combiné du carbure.

La complexité du mélange gazeux obtenu était assez surprenante, les carbures métalliques donnant généralement un produit gazeux simple, de composition facile à interpréter. Moissan chercha, pour expliquer la réaction, s'il ne pourrait pas déceler la présence de deux combinaisons différentes, donnant par l'eau, l'une du méthane, l'autre de l'acétylène (I). Cela se produirait par exemple pour un mélange d'alumine et de chaux amené à l'état de carbure. Il tenta de fractionner la décomposition, en faisant varier les conditions de l'expérience, mais toutes ses recherches

(I) Ann. (7) t.9. p.304. I896.

dans cette voie furent infructueuses. Il en fut de même des essais de distillation fractionnée au four électrique qui auraient pu enrichir de l'un des carbures les produits de tête ou de queue.

En I902, Muthmann, Hofer et Weiss (I), poursuivant une étude sur la préparation des métaux du groupe du cérium par électrolyse de sels fondus, furent conduits à préparer du chlorure de cérium en partant d'oxyde $CeO^2$, très difficile à transformer en sel, par suite de sa résistance aux acides.

Les produits dont ils partaient contenaient de l'acide phosphorique qu'il leur fallait éliminer. Ils eurent l'idée d'employer pour la préparation du chlorure, comme l'avait indiqué Moissan, la carburation de l'oxyde au four électrique, et de dissoudre la masse obtenue dans l'acide chlorydrique. Ils furent ainsi conduits à préparer du carbure pur et à l'étudier; pour le préparer, ils maintenaient une heure, sous II0 ampères et 30 volts un mélange de I kilog. de bioxyde sec et 280 grammes de charbon.

Ils décrivent leur produit comme étant d'un jaune d'or magnifique et se décomposant par l'eau et les acides en donnant un mélange gazeux constitué par :

I5.92 éthylène

84.08 acétylène.

Ils donnent l'équation de décomposition suivante :

$$2\ CeC^2 + 6\ H\ CL = 2\ CeCl^3 + C^2H^2 + C^2H^4.$$

---

(I) Muthmann, Hofer et Weiss.- Liebigs Ann. t.320. p.260. I902.

Les proportions relatives de chacun des gaz qui devraient dès lors être à volume égaux, sont bien différentes. Cette divergence apparaît aux auteurs comme difficile à interprêter.

Dans leur travail, ils supposent qu'il doit exister un autre carbure de cérium plus pauvre en charbon que celui qui est décrit, et cela pour les raisons suivantes: ils tentèrent de préparer du cérium métallique en faisant agir au four électrique le carbure de Moissan sur l'oxyde: ils espéraient réaliser l'équation suivante :

$$CeO^2 + CeC^2 = 2\ Co + 2\ Ce$$

Ils obtinrent une masse brun rouge, à éclat non métallique, renfermant encore du charbon et partiellement soluble dans l'acide chlorydrique. La plus grande partie du bioxyde y passe ainsi en solution et il se dégage un gaz "brûlant avec une flamme non éclairante et constitué principalement par du méthane".

La même année, Sterba (I) reprenait l'étude de la combinaison de carbone et de cérium. Ses recherches l'amenèrent à décrire comme un composé défini un corps formé d'oxygène, de carbone et de cérium, qu'il appela Oxycarbure

---

(I) Sterba.- C.R. I34. I056. I902.
Ann. (8) t.2. p.223. I904.

de cérium et à qui il donna la formule :

$$CeC^2 . 2\ CeO^2$$

Ce produit non attaquable par l'eau est soluble dans les acides en dégageant un gaz complétement absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal, constitué par conséquent par des carbures non saturés. IL se forme en outre des carbures liquides non saturés.

Sterba préparait son oxycarbure en chauffant l'oxyde avec une quantité limitée de carbone pour ne pas atteindre la saturation. De plus,le temps de chauffe était toujours le même pour des expériences différentes.

Il opérait dans des conditions bien définies et toujours les mêmes: il soumettait le mélange d'oxyde et de carbure une minute à un courant de 600 ampères et I20 volts. Plusieurs dizaines d'expériences lui ont fourni des produits identiques répondant à la formule que nous avons citée plus haut.

L'oxycarbure maintenu fondu au four électrique se transforme en carbure en attaquant la nacelle où on l'a placé. Toutes ses propriétés furent étudiées par Sterba et si on les examine on est frappé de ce fait qu'elles semblent bien plûtôt appartenir à un mélange d'oxyde et de carbure qu'à un corps différent, comme l'auteur l'a conclu. Nous citerons comme particulièrement nette l'action du fluor qui, à I50° attaque avec incandescence en donnant du fluorure céreux et de l'oxyde; (l'oxyde cérique n'est pas attaqué par le fluor). De même le chlore donne un mélange de chlorure céreux et de bioxyde : l'acide chlorydryque transforme partiellement l'oxycarbure en chlorure, le soufre

et l'hydrogène sulfuré en sulfure.

En I904, M. Delépine [I], dans sa thèse d'agrégation fit une étude bibliographique très complète des carbures métalliques; il refit quelques analyses sur des carbures de cérium et de lanthane en utilisant des échantillons d'origine industrielle.

Il étudia comparativement l'action de l'eau, celle de l'acide chlorhydrique et celle du même acide additionné de chlorure ferrique, pour déterminer l'influence d'un milieu oxydant. Voici les chiffres qu'il obtint :

| | $CeC^2$ | | | $LaC^2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H^2O$ | HCl | $HCl+FeCl^3$ | $H^2O$ | HCl | $HCl+Fe^2Cl^6$ |
| Acétylène | 72.5 | 74. | 94.7 | 9I | 88.8 | 96.7 |
| Ethylène | 2.6 | I.5 | 0.0 | | 0.5 | 0.2 |
| MÉTHANE | 24.9 | | I.6 | | 6.2 | I.2 |
| Hydrogène | | | 2.I | | 0.4 | I.0 |
| AZOTE | | | I.6 | | I.2 | 0.9 |

L'acide chlorhydrique donne pour une même quantité de carbure métallique un volume gazeux très supérieur à celui donné par l'eau.

Les chiffres donnés par M. Delépine sont assez différents de ceux de M. Moissan; de plus cet auteur met en relief des faits très intéressants ayant pour but l'interprétation de la réaction.

Il résulte de l'historique que nous venons de faire que les résultats obtenus par les différents auteurs concernant la nature des gaz dégagés par l'eau apparaissent

(I) M.Delépine.- Thèse d'agrégation. Les carbures métallique. Joanin, éditeur, I904.

comme discordants; il est a priori difficile de rassembler tous ces faits pour les interprêter dans leur ensemble d'une façon simple et logique.

Toutefois, à ne considérer que les carbures bien définis de Moissan, leur décomposition par l'eau apparaît comme très curieuse à cause de la complexité des produits obtenus. Plusieurs auteurs se sont efforcés de donner une interprétation à ces phénomènes à priori difficiles à comprendre.

M. Berthelot (I) a cru pouvoir expliquer la formation des mélanges gazeux complexes par une application du principe du travail maximum. D'après lui, "il faut "attribuer le phénomène à la production d'un excès d'hy- "drogène, sur la dose contenue dans l'acétylène. La pré- "sence de ce dernier gaz est seule corrélative d'une dé- "composition de l'eau,susceptible de céder son oxygène au "cérium en formant du protoxyde. Il résulte de cet excès "d'hydrogène que l'oxyde de cérium qui prend naissance "dans la réaction est constitué par un mélange de proto- "xyde et d'oxydes supérieurs. En effet,s'il y avait uni- "quement formation de protoxyde, on devrait obtenir de "l'acétylène pur :

$$C^2Ce + H^2O = C^2H^2 + CeO \text{ hydraté}$$

"mais dès qu'il se forme un oxyde supérieur,tel que " $Ce^2O^3$, ou plutôt une combinaison de ce corps avec le "protoxyde,il en résulte de l'hydrogène excédent,lequel s "se combine aux éléments d'une portion de l'acétylène "pour fournir du formène et simultanément quelque dose "d'autres carbures moins hydrogènés que le formène,tout

(I) M.Berthelot.- C.R. t.I32.p.28I.I90I.
Les carbures d'hydrogène I.p.399.

"en l'étant davantage que l'acétylène,carbures spéciaux "dont la formation est sans doute corrélative de la con- "densation moléculaire de ces oxydes intermédiaires ".

Berthelot a montré par ailleurs en prenant l'exemple du carbure d'aluminium que des considérations thermochimiques permettaient de prévoir la réaction: en effet, la production du formène correspond au dégagement de chaleur maximum vers lequel tend le système, le type moléculaire étant conservé.

Avec les carbures des terres rares, il se dégagerait primitivement de l'acétylène pur: l'oxyde MO instable dans les conditions de l'expérience s'oxyderait partiellement aux dépens de l'oxygène de l'eau. L'hydrogène simultanément libéré se combinerait à l'acétylène pour donner du méthane; la présence des carbures intermédiaires entre le méthane et l'acétylène serait liée à la formation d'oxydes intermédiaires entre CeO et $Ce^2O^3$.

M. Delépine (I),précisa cette hypothèse, en admettant que les réactions s'effectuent suivant les équations suivantes :

$$C^2M + 3\,H^2O = C^2H^2 + H + M\,(OH)^3$$

Il se produirait par hydrogénation de l'acétylène:

$$6\,(C^2H^2 + H) = 2\,CH^4 + 5\,C^2H^2$$

On peut ainsi prévoir un mélange constitué par 28.5 % de méthane et 7I.5 % d'acétylène. C'était sensiblement ce qui était en accord avec les faits connus à cette époque .

La présence de l'éthylène et des carbures liquides

---

(I) M. Delépine.- Les carbures métalliques I904.

s'expliquerait d'abord par des échauffements locaux produisant des polymérisations et d'autre part par la formation d'oxydes plus ou moins oxygénés, dont le pouvoir hydrogénant serait dès lors variable.

M. Delépine a montré pour justifier la première partie de cette théorie que l'attaque produite par un liquide oxydant ($HCI + Fe^2 CL^6$) modifiait les produits de la réaction en augmentant notablement la proportion d'acétylène. Cette expérience, comme d'ailleurs celle faite par Moissan avec l'acide azotique, démontre qu'il se forme primitivement de l'hydrogène; on peut distraire celui-ci en l'utilisant à réaliser une réduction quelconque: avec le chlorure ferrique en effet, il se forme du chlorure ferreux.

On voit par l'historique que nous venons de retracer que les résultats obtenus par les différents expérimentateurs présentent de nombreuses discordances. L'étude de l'oxyde hydraté formé en même temps que les gaz, présente un intérêt capital pour interpréter et expliquer la réaction. Aucune hypothèse ne peut être faite avec certitude sur les faits curieux observés si on ne les connait tous: les relations les plus étroites les réunissent et on ne doit en négliger aucun.

De plus, il semble que la carburation de l'oxyde cérique présente des termes intermédiaires très intéressants, avant d'être complète. Les faits observés et non étudiés par Muthmann, Hofer et Weiss, la description faite par Sterba d'un oxycarbure, composé très nouveau en chimie, méritent de retenir l'attention. C'est pourquoi nous en avons repris l'étude.

PREPARATION DES CARBURES DES TERRES RARES.

Nous avons commencé notre travail par l'étude des carbures. On sait que ceux-ci sont préparés en réduisant au four électrique les oxydes par le charbon.

Les produits employés doivent être d'une pureté aussi grande que possible. Nous allons exposer les conditions à remplir pour arriver à ce résultat, et les moyens de s'assurer qu'on l'a atteint.

ESSAI ET PURIFICATION DES OXYDES

Les oxydes dont nous sommes parti et que M. Lebeau a bien voulu mettre à notre disposition provenaient de la maison Chenal et Douilhet. Nous avons eu à faire sur ces produits quelques essais de pureté avant de les utiliser.

ESSAI DES OXYDES.-

On sait combien il est difficile de caractériser les terres rares d'un même groupe les unes en présence des autres: les réactions sont sensiblement les mêmes et aucune propriété chimique ne permet de les distinguer. La détermination des poids atomiques est extrêmement délicate, les différences de l'un à l'autre étant seulement de quelques unités. LE spectroscope est dans l'étude des terres rares d'un précieux secours: l'étude des spectres d'absorption et des spectres d'étincelle, si précieuse pour suivre les fractionnements, permet

aussi de caractériser ces terres les unes en présence des des autres. Dans le groupe cérique, seules les solutions de sels céreux et de sels de lanthane n'ont pas de spectre d'absorption: nous avons vérifié à ce point de vue celles que nous possédions: elles ne nous ont montré aucune raie et aucune bande.

Le cérium se distingue cependant par quelques caractères des autres métaux du même groupe: une réaction très sensible permet d'en déceler des traces en présence de n'importe quelle autre terre. Si à une solution d'un sel de cérium on ajoute de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque, il se forme un précipité rouge encore très nettement visible dans des solutions au cent millième. Nous avons fait cet essai sur nos produits de lanthane, néodyme, praséodyme et samarium: il fut toujours négatif.

Il était très important pour nous de déceler les autres terres dans le cérium: aucun caractère analytique ne permet de les retrouver. L'absence de spectre d'absorption est une indication très nette au point de vue des trois dernier termes: la présence de lanthane ne peut être ainsi caractérisée. On sait que l'oxyde de cérium pur obtenu par calcination de l'oxalate doit être parfaitement blanc: ce fut a été indiqué par MM. Wyrouboff ET Verneuil (I), qui ont reconnu que des traces de didyme donnent à l'oxyde de cérium une coloration saumonnée. Nous avons cherché à nous rendre compte avec précision de l'influence des autres terres. Nous avons préparé de l'oxyde cérique pur en partant

---

(I) Wyrouboff et Verneuil.- C.R. t.I24. p.I230. I897
C.R. t.I26. p.340. I898

de sels purs: le produit obtenu était parfaitement blanc. Nous avons ajouté à la solution saline des traces de lanthane, néodyme, praséodyme et samarium, environ I/300$^{E}$ de l'oxyde de cérium contenu dans la solution. Par calcination des oxalates précipités, les oxydes obtenus présentaient des colorations très nettes, qui augmentaient d'intensité en présence ~~en présence~~ d'acide chlorhydrique concentré. Voici ce que nous avons observé :

| | | |
|---|---|---|
| Oxyde de cérium et de | lanthane : | jaune serin |
| " " | néodyme : | rose |
| " " | praséodyme: | saumon foncé |
| " " | samarium : | saumon pâle |

L'oxyde de cérium que nous avons utilisé pour la préparation des carbures, obtenu par calcination de l'oxalate était parfaitement blanc.

Les spectres d'absorption des solutions de néodyme, praséodyme et samarium ont été comparés à ceux qui ont été décrits par les auteurs: aucune impureté n'a pu être ainsi décelée dans ces produits.

PURIFICATION DES OXYDES.-

Nous avons eu dans quelques cas, à régénérer les oxydes en partant de produits plus ou moins impurs, carbures souillés de grandes quantités de chaux et de fer. Nous avons dû dans ce cas, réaliser des séparations convenables : au cours de cette partie de notre étude, nous avons pu faire quelques remarques intéressantes que nous allons rapporter.

Ces séparations quantitatives présentent d'ailleurs un intérêt général assez grand et elles trouvent bien leurs

places dans notre travail.

Nous rappellerons en effet que M. Moissan a montré que la transformation d'un oxyde très stable en carbure permettait de préparer facilement un sel quelconque. Les carbures des terres rares en particulier étant très facilement attaquables, on peut utiliser cette propriété pour obtenir la solution de ces métaux engagés dans des combinaisons résistantes aux acides.

Nous rappellerons que MUTHMANN,HOFER et WEISS[51] ont employé pour préparer le chlorure de cérium l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbure. Partant d'un minerai très phosphoré, ils éliminaient en même temps ce produit gênant. Il est donc important en vue d'une opération de ce genre d'éliminer complétement les impuretés,- surtout la chaux et le fer qui se sont introduits dans la masse au cours du traitement au four électrique. La chaux surtout peut se trouver en forte proportion, si par accident un morceau du couvercle vient à tomber dans le four.

Ces séparations intéressant à la fois la préparation des produits purs et le dosage de ces différents métaux l'un en présence de l'autre, nous envisagerons le problème à ces deux points de vue différents.

## SEPARATION DES METAUX RARES ET DU CALCIUM.-

Si l'on considère un mélange d'oxyde de lanthane et de calcium par exemple.- C'est le cas que nous avons particulièrement étudié, la méthode classique pour réaliser une séparation est la suivante: le mélange des oxydes est dis-

---

(I) MUTHMANN, HOFER ET WEISS.- Liebigs Ann.t.320.P.26I. 1902.

sout dans l'acide chlorhydrique par exemple; la solution colore la flamme en rouge orange, si elle contient du calcium. On précipite le lanthane par l'ammoniaque ou la potasse; et dans la liqueur filtrée on peut précipiter et même doser le calcium en le précipitant à l'état d'oxalate que l'on calcine et transforme en sulfate. Cette méthode simple en apparence est très infidèle: en effet, nous avons pu constater queson emploi laisse une grosse part d'incertitude si l'on cherche à réaliser une séparation complète.

Tout d'abord, l'alcali toujours un peu carbonaté précipite, outre l'hydrate de lanthane, un peu de carbonate de chaux. Il faudrait pour isoler le lanthane, renouveler l'opération sur le précipité, en employant de l'ammoniaque exempte de toute trace de carbonate. De plus, nous avons pu nous convaincre par l'expérience, que les alcalis ne précipitent complétement les terres rares que dans des conditions très déterminées.

Voici les essais que nous avons faits à ce sujet:

Une solution de sulfate de cérium pur obtenue par dissolution de ce sel à $9H^2O$ dans l'eau distillée a été traité au cours de diverses expériences par l'ammoniaque et la potasse, à froid et à chaud. Les solutions séparées du précipité d'hydroxyde formé étaient additionnées d'oxalate d'ammoniaque. Voici les résultats obtenus:

Elimination du cérium par l'ammoniaque à froid, précipité par l'oxalate
" " " à chaud "
" " la potasse à froid "
" " " à chaud, pas de précipité

Les mêmes opérations faites avec une solution de sul-

fate de lanthane pur, ont fourni des résultats comparables.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Elimination du lanthane | par | l'ammoniaque | à froid, | précipité par l'oxalate |
| " | " | " | à chaud | " |
| " | " | la potasse | à froid | " |
| " | " | " | à chaud | pas de précipité |

Les solutions employées ne coloraient pas la flamme et ne donnaient pas le spectre de la chaux;

On voit que la précipitation complète ne se réalise que par la potasse à l'ébullition, procédé impraticable, puisque le verre est attaqué et que de l'alumine entre en solution.

La raison de ces faits est la suivante: les précipités obtenus dans l'action des alcalis sur les sels de terres rares sont des sels plus ou moins basiques, un peu solubles dans l'eau. Dans le cas de l'ammoniaque surtout, qui précipite des sels très basiques, la solubilité de ceux-ci intervient très nettement pour fausser le résultat de la séparation. On pourrait chercher à éviter un excès d'alcali,

Cette condition serait irréalisable car les hydroxydes sont eux-mêmes susceptibles de déplacer l'ammoniaque de ses sels. Au cours des essais faits en employant des quantités limitées d'alcali, en quantité juste nécessaire, pour la pr précipitation, l'oxalate a toujours donné un précipité dans la solution filtrée.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque ne donnent pas de meilleurs résultats.

Si l'on ne cherche pas une séparation quantitative, l'emploi d'ammoniaque exempte de carbonate est très recommandable, à condition d'opérer en liqueur nitrique.

En analyse, la question est toute autre, et voici comment nous croyons l'avoir résolue, lorsqu'il s'agit de doser une faible proportion de calcium en présence d'une grande quantité de lanthane.

Nous avons remarqué qu'une solution de sulfate céreux ou de lanthane même à 2 % de ces sels, ne précipite pas lorsqu'on l'additionne de son volume et demi d'alcool. Dans ces conditions le sulfate de chaux est entièrement précipité.

Il suffit donc de précipiter le lanthane dans la solution primitive par l'ammoniaque exempte de carbonate; le précipité, qui peut retenir un peu de calcium, est recueilli et dissout dans de l'acide nitrique; on précipite de nouveau par l'ammoniaque; on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines; on concentre au bain marie.

Nous avons vu que dans ces conditions un peu d'oxyde reste dissout; il serait précipité par l'oxalate d'ammoniaque. On ajoute de l'acide sulfurique, on additionne la solution concentrée à quelques centimètres cubes de son volume et demi d'alcool. Le sulfate de chaux précipite. On le recueille; on le lave à l'eau alcoolisée; on sèche on calcine et on pèse.

## SEPARATION DU LANTHANE ET DU FER.

Au cours de la purification de grandes quantités d'oxyde de lanthane, nous avons été conduit à en séparer le fer qui s'y trouvait mêlé. Nous plaçant à un point de vue purement qualitatif, nous avons obtenu d'excellents résul-

tats avec la méthode suivante qui, nous l'avons reconnu par la suite, est susceptible de fournir plusieurs autres séparations.

Les sesquioxydes des métaux rares sont des bases puissantes solubles dans les acides même après calcination. Cette propriété peut être utilisée dans le cas qui nous occupe. En effet, si à une solution neutre de chlorure ferrique, on ajoute un excès d'oxyde de lanthane sec, et qu'on laisse en contact, on observe au bout de peu de temps la formation d'un précipité ocreux d'hydrate ferrique. La solution ne tarde pas à se décolorer et si on en sépare le précipité, on peut y caractériser le lanthane par ses réactions d'identité.

Toute trace de fer a disparu.

L'expérience réussit très bien avec les solutions neutres des sels de cuivre, de chrome, de nickel, de cobalt.

Il est évident que si à une solution concentrée de lanthane et de fer, on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, et qu'on laisse le précipité formé quelque temps avec en contact avec la liqueur, on précipitera d'abord tout le fer, le lanthane restant en solution; il en serait de même pour les métaux que nous venons de citer.

On ne saurait songer à utiliser cette précipitation fractionnée pour les essais quantitatifs, mais elle est très pratique et d'un usage très rapide lorsqu'il s'agit de la préparation d'oxyde pur.

L'oxyde cérique $CE\ O^2$, seul oxyde de cérium, stable à l'air, ne donnant pas ces réactions, nous avions songé à utiliser cette différence de propriétés avec l'oxyde de lanthane pour séparer ces deux éléments: nous avons reconnu

à la suite de quelques essais que si ces deux oxydes sont précipités à la fois d'une solution unique, les propriétés du produit obtenu ne sont pas celles que l'on observerait par précipitation séparée. Comme MM. WYROUBOFF et VERNEUIL (1) l'ont constaté, il y a formation d'oxydes mixtes, dont les caractères sont très spéciaux. Dans le cas particulier que nous envisageons, on retrouve dans la solution séparée du précipité d'oxyde métallique à la fois du cérium et du lanthane.

PREPARATION DES OXYDES. - Les oxydes stables des métaux des terres rares se préparent par calcination des sels à acide volatil, des oxalates, ou en précipitant leurs hydrates des solutions salines. Certaines observations doivent cependant être faites, car les conditions à remplir pour éviter la présence des impuretés sont nombreuses et souvent délicates.

Les métaux des terres rares ont en effet une tendance très marquée à donner des sels basiques ou des sels complexes dont on n'évite la formation que très difficilement. Cette propriété est connue depuis fort longtemps, et nous en trouverons une nouvelle application quand nous étudierons les méthodes de dosage des métaux rares. Entre autres, Sterba (2) a montré que l'oxyde obtenu par calcination du nitrate contient des traces d'acide nitrique dont on ne peut le débarrasser que par fusion avec la potasse. De même, M. Matignon (3) a montré que la calcination des oxalates

(1).- Wyrouboff et Verneuil .t.128. p.501. 1899.

(2).- Sterba.- C.R. t.133 p.221, 1901

(3).- Matignon.- C.R. t.142 p.276, 1906

précipités en liqueur nitrique dans les solutions de nitrates donne un oxyde mélangé de carbonate très basique, dont l'élimination est fort pénible. C'est en particulier le cas de l'oxyde de lanthane, qui peut retenir énergiquement les dernières traces d'acide carbonique: on ne les élimine que par chauffage dans un courant d'hydrogène pur.

Les alcalis précipitent en général des sels plus ou moins basiques de composition assez mal définie.

L'ammoniaque surtout donne des hydrates très impurs. Wyrouboff et Verneuil[I] ont montré que les produits ainsi obtenus sont des sels d'oxydes condensés ou polymérisés.

On doit avant tout éviter dans la préparation des oxydes devant servir à préparer des carbures, la présence des sulfates basiques qui donneraient des sulfures sous l'action réductrice du charbon.

Pour préparer les oxydes dont nous avons eu besoin, nous avons amené le nitrate en liqueur nitrique, et nous avons précipité par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate obtenu lavé par décantations successives et filtration, puis séché à l'étuve, á été calciné dans un tube en verre de Bohème et dans un courant d'hydrogène.

PREPARATION DES CARBURES.-

La préparation des produits que nous avons étudiés a été faite au four électrique de H. Moissan, soit en creuset, soit en tube, suivant les indications de cet auteur[2].

888

(I) Wyrouboff et Verneuil.- C.R. t. p.863. I898

(2) H. Moissan.- Le four électrique, Steinheil,édit: I897

Dans le premier cas, les produits obtenus pouvaient contenir de la chaux provenant du four lui-même: on sait en effet que l'atmosphère du four en activité est saturée de vapeurs riches en calcium dont une partie peut pénétrer à l'intérieur du creuset et souiller les produits qui s'y trouvent; il peut aussi arriver que, sous l'action des températures considérables produites, le four se craquelle, que des morceaux de chaux se détachent de la brique qui sert de couvercle et tombent dans la creuset.

Les produits obtenus contiennent toujours de petites quantités de fer provenant du charbon du creuset ou du tube qui renferment les matières à traiter, ou même des électrodes.

Nous avons toujours préféré l'emploi du four à tube quand les températures qu'on y peut atteindre étaient suffisantes.

Nous rappelerons rapidement la technique à suivre dans les manipulations au four électrique.

Le carbone employé est du charbon de sucre obtenu en chauffant du sucre blanc raffiné dans une capsule de porcelaine, jusqu'à carbonisation. Le produit obtenu, pulvérisé finement, doit être conservé à l'abri de toute trace d'humidité.

Les mélanges d'oxyde et de charbon en proportions calculées sont traités de la façon suivante: la poudre bien homogène est imprégnée d'essence de térébenthine destinée à servir de liant. La masse obtenue doit rester pulvérulente, mais conserver l'empreinte qu'on lui donne lorsqu'on la serre entre les doigts. On la divise à l'aide d'un compresseur en petites masses cylindriques compactes et dures,

qu'on chauffe à température modérée au four Perrot pour en chasser l'essence de térébenthine. Le produit final doit se retrouver avec la forme des comprimés primitifs.

On chauffe ceux-ci au four électrique dans un creuset de charbon, pendant un temps déterminé et variable avec la plus ou moins grande facilité de réduction de l'oxyde. La mesure des températures atteintes étant impossible, on définit chaque expérience par le voltage et l'ampérage employés, et par sa durée.

La proportion de charbon entrant dans chaque expéreince est toujours supérieure à celle que l'on a employée si le temps de chauffe á été suffisant pour atteindre la fusion. On sait en effet que le carbone de l'électrode négative porté à la température considérable de l'arc voltaïque, se volatilise et subit une véritable distillation; de plus, les matières en fusion dans le creuset l'attaquent vivement, et si on laisse cette action secondaire se produire complètement en continuant à chauffer plusieurs minutes avec un courant intense, on peut, partant d'un oxyde pur, le carburer complètement et même le sursaturer. La solution du carbone dans le carbure, stable à haute température, laissera par refroidissement cristalliser du graphite représentant le carbone en excés.

ANALYSE DES CARBURES.- Pour étudier la composition des produits obtenus, voici comment nous avons procédé. Un essai était d'abord fait pour doser la chaux qui pourrait se trouver e en grande proportion dans la masse.

Une quantité connue de carbure était attaquée par

l'acide nitrique étendu. La solution obtenue était concentrée plusieurs fois au bain-marie en présence d'un grand excès d'acide, afin de détruire les traces de carbures liquides et solides qui la souillaient. Le résidu était repris par une quantité d'eau nitrique aussi faible que possible. Cette solution était filtrée sur un filtre Schleicher qui retenait le graphite; on lavait celui-ci avec de l'eau distillée chaude, ces eaux de lavage venant s'ajouter à la solution obtenue au début.

Le filtre et le graphite étaient calcinés dans un creuset taré, au rouge sombre, de façon à détruire le filtre sans brûler le graphite. Nous avons aussi fait quelques dosages de ce corps en le recueillant sur un creuset de Gooch muni d'amiante, et en pesant directement après légère calcination.

Dans la solution, le calcium était dosé par la méthode que nous avons précédemment indiquée: on séparait la plus grande partie du métal rare par l'ammoniaque exempte de carbonate; la solution filtrée était évaporée au bain-marie en présence d'acide sulfurique pour transformer les nitrates en sulfates; on reprenait le résidu par quelques centimètres cubes d'eau et on précipitait par l'alcool le sulfate de chaux insoluble.

Sur une autre solution du carbure dans l'acide nitrique, de titre quelconque, nous avons cherché le fer qualitativement par le ferrocyanure ou le sulfocyanure de potassium: les proportions trouvées ont toujours été très faibles, et les traces ainsi décelées ne pouvaient apporter aucune perturbation dans nos recherches.

Tout produit contenant plus de I % de calcium a été rejeté.

Pour doser le carbone, nous avons procédé à la combustion des carbures: nous avons réalisé cette opération dans un tube en porcelaine de Saxe placé sur une grille à analyse, et dans lequel passait un courant d'oxygène pur et sec. Le carbure brûlait dans ces conditions de même que le graphite, si la température atteinte était suffisante: la chaleur dégagée par la combustion du carbure de cérium entraine la combustion du graphite, fait qui ne se produit pas avec le carbure de lanthane. On doit dans ce cas si l'on veut brûler tout le graphite, chauffer longtemps et très fort. Il est plus simple de le peser à part en le séparant ultérieurement de l'oxyde par dissolution de celui-ci dans un acide. Le résidu de la combustion est un oxyde anhydre que l'on pèse dans un pèse-nacelle: le chiffre obtenu donne la proportion de métal.

De tous ces essais, le premier a donné le graphite, le second le carbone total et le métal. L'interprétation d'ensemble est facile à faire.

Voici quelques exemples des analyses que nous avons faites.

<u>CARBURE DE CERIUM:</u>

| | | | |
|---|---|---|---|
| graphite | % | 4.00 | 4.31 |
| Carbone combiné | | 14.70 | 14.05 |
| cérium | | 81.79. | 81.50 |

$C = 12.$ $Ce = 140.25$

Rapport $\frac{C}{Ce} = \frac{81.79 \times 12}{140.25 \times 14.3} = \frac{98.15}{200,55} = \frac{1}{2}$ sensiblement

## CARBURE DE LANTHANE :

1er échantillon:

| | |
|---|---|
| graphite | 2,73 |
| carbone combiné | 14.37 |
| lanthane | 82.77 |

2ème échantillon:

| | |
|---|---|
| graphite | 3,02 |
| carbone combiné | 14.29 |
| lanthane | 82,35 |

La = 139.

soit pour le premier

$$\frac{C}{La} = \frac{82,77 \times 12}{14.37 \times 139.} = \frac{98,12}{199.74} = \frac{1}{2} \text{ sensiblement}$$

pour le second

$$\frac{C}{La} = \frac{82,35 \times 12}{14.29 \times 139.} = \frac{98.82}{198,63} = \frac{1}{2} \quad "$$

## CARBURE DE NEODYME:

Nd = 144, 3.

$$\frac{C}{Nd} = \frac{84.87 \times 12}{12,91 \times 144.3} = \frac{101.8}{186.29}.$$

| | |
|---|---|
| graphite | 2,23. |
| carbone combiné | 12,91 |
| néodyme | 84.87. |

## CARBURE DE PRASEODYME:

Pr = 140, 6.

$$\frac{C}{Pr} = \frac{12,97 \times 140.6}{86.53 \times 12} = \frac{103,8}{182,35}.$$

| | |
|---|---|
| graphite | 1.61 |
| carbone combiné | 12.97. |
| praséodyme | 86.53. |

## CARBURE DE SAMARIUM:

Sm = 150,4

$$\frac{C}{Sm} = \frac{85.69 \times 12}{13,39 \times 150.4} = \frac{102,8}{201.38}.$$

| | |
|---|---|
| graphite | 0.49. |
| carbone combiné | 13,39 |
| samarium | 85.69. |

Les chiffres obtenus par les combustions de ces trois derniers carbures sont un peu faibles, comme ceux donnés par Moissan. La raison en est que ces produits doivent être assez finement pulvérisés pour être brûlés complétement. Il résulte de là une petite cause d'erreur.

Tous ces chiffres concordent bien avec les analyses faites par H. Moissan et correspondent aux formules que cette auteur a attribuées aux carbures qui en formule brute sont du type général $C^2M$.

EXAMENS METALLOGRAPHIQUES: – Les carbures des terres rares se présentent sous la forme de masses cristallisées noirâtres, dont la compacité est assez grande. Lorsqu'on cherche à en obtenir des surfaces polies, on constate que leur facile altération par l'eau ne laisse pas le temps nécessaire pour les étudier au microsdope. Nous avons dû chercher une technique permettant la conservation des surfaces obtenues. Voici celle à laquelle nous nous sommes arrêté:

On découpe dans un tube de laiton de 20 m/m de diamètre et un millimètre d'épaisseur des petits cylindres longs de deux centimètres. On pose une des extrémités d'une rondelle ainsi obtenue sur une feuille de clinquant, de façon à faire un fond, puis on coule de la gomme laque ramollie pour emplir le petit cylindre. Dans la cire encore molle, on enfonce un morceau du carbure à étudier de façon à le faire affleurer à peu près au bord de la rondelle de laiton.

On dégrossit sur des papiers émeri de plus en plus fins de façon à former une surface plane. On polit ensuite sur des plateaux de feutre enduits d'une pommade faite de vaseline anhydre et d'alumine très fine, obtenue par précipitation successives, et se déposant de la solution qui la tient en suspension au bout de quinze jours. La surface grasse obtenue peut se conserver quelques instants. On place sur une lamelle de verre circulaire, de même diamètre que le cylindre de laiton une goutte de baume du Canada additionné

du dixième de son poids de xylène anhydre . On essuie rapidement sur un feutre sec la surface grasse précédemment obtenue, et on la renverse rapidement dans la goutte de liquide placée sur la lamelle.

Nous avons conservé pendant plus d'un an des surfaces polies ainsi préparées.

# ANALYSE DES MELANGES GAZEUX RESULTANT DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES CARBURES DES TERRES RARES.

Nous avons appliqué pour réaliser cette partie de notre travail la méthode générale d'analyse des mélanges d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux publiée par M. P. Lebeau, avec notre collaboration. Cette étude ne rentre pas directement dans notre travail, mais comme nous devons en faire application,nous allons en rappeler la technique.

Les hydrocarbures que nous avons rencontrés étaient constitués par des mélanges de carbures acétyléniques, éthyléniques et saturés renfermant toujours de l'hydrogène libre.

DOSAGE DES CARBURES ACETYLENIQUES.- Une telle analyse comporte tout d'abord l'élimination des acétyléniques par une solution alcaline d'iodomercurate de potassium (I).On prépare celle-ci selon la formule suivante :

| | |
|---|---|
| Iodomercurate de potassium | 25 |
| Iodure de potassium | 30 |
| Eau distillée | IOO |

Le réactif doit être privé de toute trace d'air par ébullition de façon à ne pas souiller les gaz non absorbables.

On alcalinise à l'aide d'un petit fragment de potasse

---

(I) P. Lebeau et A. Damiens. C.R. t.I56. p.554. I9I3

dans le tube même où doit se faire l'analyse. Il se forme un précipité blanc qui, traité par l'acide sulfurique concentré, régénère les carbures acétyléniques qui lui ont donné naissance. On réaise cette action sur la solution elle-même tenant le précipité en suspension.

DOSAGE DES CARBURES ETHYLENIQUES.- Les carbures éthyléniques supérieurs è l'éthylène sont absorbés par l'acide sulfurique à 63° B. qui n'a aucune action sur l'éthylène.

Ce dernier gaz n'est soluble dans l'acide sulfurique concentré qu'à la suite d'une agitation prolongée, et encore cette absorption n'a-t-elle lieu qu'avec une extrême lenteur ; on utilise pour son dosage une solution d'acide sulfovanadique dans l'acide sulfurique concentré:

Anhydrique vanadique.........I.

Acide sulfurique à66°B......I00.

Ce réactif absorbe en quelques minutes I50 fois son volume d'éthylène.

Les essais faits sur des mélanges connus avec ces deux réactifs ont toujours été quantitatifs.

DOSAGE DE L'HYDROGENE ET DES CARBURES SATURES.(I)- Le produit gazeux résultant des actions précédentes comprend l'hydrogène et les carbures saturés. Aucune propriété chimique ne permettant de différencier les éléments d'un tel mélange, on doit avoir recours à une distillation fractionnée dans le vide.

L'appareil utilisé dans ces expériences comporte une

---

(I) P.Lebeau et A.Damiens. C.R. t.I56. p. I44. I9I3.
C.R. t.I56. p. 325. I9I3.

trompe à mercure reliée par un tube de plomb roulé en spirale à deux petits condenseurs de verre de cinquante centimètres cubes environ. Le second condenseur communique par un autre tube de plomb avec une cloche à robinet posée sur une cuve à mercure et servant à l'introduction du mélange à étudier. L'appareil est relié à un tube manométrique de I mètre de hauteur plongeant dans le mercure, placé lui-même auprès d'un tube barométrique de même longueur qui lui est parallèle. Ce dispositif permet de suivre à l'aide d'un cathétomètre placé à distance convenable les variations de pression à l'intérieur de l'appareil et la marche du fractionnement. Enfin, un tube fermé à un bout et portant en son milieu un robinet est soudé par sa seconde extrêmité au raccord qui relie les deux condenseurs. On constitue ainsi une petite chambre qu'on peut isoler en fermant le robinet, et où l'on peut distiller la vapeur d'eau et les vapeurs de carbures lourds qui restent dans l'appareil aprè chaque opération. Ce dispositif évite de fréquents nettoyages.

L'appareil étant vide de toute trace d'air et séché par le moyen que nous venons de décrire, le gaz à étudier est introduit dans la cloche placée sur la cuve à mercure; un des condenseurs ou les deux suivant les cas, sont refroidis à température convenable par de l'air liquide, de l'acétone tenant en dissolution de la neige carbonique, ou de l'éther de pétrole refroidi par des vapeurs d'air liquide. Le robinet de la cloche étant ouvert, le mélange gazeux pénètre dans l'appareil: on suit alors la marche du manomètre pour noter le moment où la tension fixe

s'étant établie, l'état d'équilibre est atteint. On extrait alors à la trompe à mercure; en plaçant le condenseur à des températures différentes, on réalise une véritable distillation fractionnée.

On soumet tout d'abord le mélange à l'action de l'air liquide dans lequel se condensent l'éthane et ses homologues supérieurs; le méthane est condensable lui aussi, mais il conserve toujours une tension de vapeur suffisante pour permettre son extraction à la trompe à mercure. Quant à l'hydrogène, il ne se condense pas.

On extraira donc, en soumettant le gaz à l'action de l'air liquide, tout l'hydrogène et le méthane; on aura ainsi une première portion dont la composition pourra être déduite de l'analyse eudiométrique.

On sait en effet que le méthane et l'hydrogène brûlent suivant les équations suivantes:

$$CH^4 + 2\ O^2 = CO^2 + 2\ H^2O$$

6 volmmes 2 volumes

$$H^2 + O = H^2O$$

3 volumes zéro

La contraction pour le méthane est égale à deux fois le volume du gaz initial, à une fois et demi seulement pour l'hydrogène; de plus, le méthane donne son propre volume d'acide carbonique; si l'on brûle un mélange de ces deux gaz, le volume d'acide carbonique égale le volume du méthane brûlé.

La partie condensable dans l'air liquide comporte l'éthane, le propane et l'isobutane. L'expérience a montré que,

en se plaçant à -I27°, l'isobutane est entièrement retenu. En plaçant le condenseur à cette température, on obtient deux portions contenant suivant la marche du fractionnement, soit éthane-propane, propane-isobutane, soit éthane-propane, isobutane seul. Voici comment on réalise cette opération:

Sur un grand vase cylindrique de Dewar-d'Arsonval, de 60 m/m de diamètre et 200m/m de profondeur, on place un bouchon de caoutchouc très souple traversé par un tube à essai de 23 m/m de diamètre qui descend à I25 m/m du fond du récipient. Le bouchon porte en outre des ouvertures pour l'arrivée et le départ de l'air liquide. On place de l'éther de pétrole léger (Eb: 35°-50°) dans le tube à essai: on y fait plonger une pince thermoélectrique fer-constantan reliée à un galvanomètre sensible, et un agitateur métallique facile à manipuler extérieurement. Les températures sont facilement réglées par des arrivées successives d'air liquide.

La pince thermoélectrique est graduée à l'aide des points fixes suivanst:

| | |
|---|---|
| Point de fusion de la glace .......... | 0° |
| Point d'ébullition de $CH^3Cl$ ......... | -23° |
| — $AzH^3$ .......... | -38°5 |
| Point de fusion de $CHCl^3$ ............ | -70° |
| Mélange $CO^2$ et acétone ............. | -78° |
| Point d'ébullition du méthane ...... | -I64° |
| — de l'air liquide . | -I92° |

On obtient de cette façon des mélanges ne contenant que deux carbures déterminés. Leur combustion sera bien définie: voici comment on l'interprète:

$C^2H^6$ § 7O = 2 $CO^2$ + 3 $H^2O$ (9 vol. = 4 vol.)

contraction: 5 vol.,soit 2 fois I/2 le volume du gaz initial

$C^3H^8$ + IO O = 3 $CO^2$ + 4 $H^2O$ (I2 vol. = 6 vol.)

contraction: 6 vol.,soit 3 fois le volume du gaz initial

On pourra écrire que la contraction obtenue égale la somme des contractions dûes à l'éthane et au propane; soit X le premier et Y le second,

2,5 X + 3 Y = contraction observée

De même pour l'acide carbonique

2 X + 3 Y = acide carbonique observé

Ces deux équations donnent X et Y dont la somme doit égaler le volume du gaz brûlé. Ce fait constitue une justification du résultat obtenu

TECHNIQUE GENERALE DE L'ANALYSE.- Pour obtenir les produits gazeux résultant de l'action de l'eau sur les carbures des terres rares, voici comment nous avons procédé:

Un large tube de quinze centimètres de hauteur et quatre de diamètre, porte par un rodage un bouchon de verre creux muni d'un tube de dégagement et d'un petit entonnoir à robinet qui doit servir à introduire l'eau ou les liquides d'attaque; un petit condenseur de verre relié par un tube de plomb à une trompe à mercure complète l'appareil. On place dans le tube un poids connu du carbure à étudier, on ferme avec soin les robinets et on fait le vide; on introduit alors un excès d'eau bouillie par le robinet. La réaction se produit, et lorsqu'elle est achevée, on recueille les gaz à l'aide de la trompe à mercure, en refroidissant le condenseur à -23° avec du chlorure de méthyle.

On sait que les carbures des terres rares donnent, outre les carbures gazeux, des produits liquides et solides. Les gaz obtenus de la façon que nous venons d'énoncer comprennent, outre les termes nettement gazeux à la température de l'expérience, une certaine proportion des produits liquides et peut-être même solides, dûe à leur tension de vapeur dans le mélange à la température de -23°.

Le volume gazeux obtenu est passé entièrement sur l'air liquide qui permet d'en séparer la partie non condensable. Cette opération doit être faite au début de l'expérience, précaution qui permet l'étude de cette première partie alors qu'elle ne contient pas trace d'air; cette condition n'est pas remplie d'une façon certaine lorsque le gaz a subi plusieurs manipulations.

Dans la partie condensable, on dose les carbures acétyléniques par le réactif iodomercurique alcalin. Nous avons réalisé cette opération dans une cloche à robinet portant une boule de 100cc environ. Cette cloche étant en relation avec une condenseur et une trompe à mercure, on fait le vide dans l'appareil. L'absorption étant achevée, on ouvre le robinet: les gaz se détendent dans l'appareil et la solution iodomercurique pénètre dans la boule; on fait le vide en refroidissant le condenseur à -23°. On extrait ainsi les gaz dissous dans le réactif: cela évite des erreurs dues à la solubilité dans l'eau des carbures éthyléniques et saturés, solubilité impossible à définir, puisqu'elle varie pour chaque gaz avec la composition du mélange.

Cette opération étant achevée, on peut faire pénétrer par la cloche dans la boule de l'acide sulfurique concentré

en rêglant ses proportions à l'aide du robinet, de façon à éviter un excès. Les carbures acétyléniques sont ainsi régénérés. On ne retrouve pas intégralement le volume absorbé, car les gaz sont eux-mêmes susceptibles de se combiner à l'acide sulfurique dilué, d'autant plus facilement qu qu'ils sont plus lourds.

Les gaz provenant de l'absorption par la solution iodomercurique sont obtenus secs. Ils comprennent les carbures éthyléniques et les saturés homologues du méthane. On les traite par l'acide sulfurique à 63° B. qui absorbe le propylène et ses homologues supérieurs, puis par le réactif sulfovanadique qui absorbe l'éthylène. Sur le résidu, on réalise le fractionnement dont nous venons de rappeler le principe.

Tous les volumes lus entre chaque opération doivent être ramenés à la température de 0° et à la pression de 760 m/m de mercure.

Au cours de notre travail, nous avons fait de nombreuses analyses, sur des produits différents ou répétées sur un même produit. A propos de chaque carbure, nous exposerons en détails les opérations, de façon à justifier les résultats que nous donnons par des chiffres et par des combustions. Chaque produit étudié a d'abord été analysé, et chaque fois que nous parlerons d'un carbure nouveau, nous en donnerons la composition.

PRÉPARATION DES CARBURES.- Voici les conditions remplies pour préparer les produits que nous allons étudier.

Carbure de cérium.- charbon de sucre.....24

OXYDE..................96

temps de chauffe......7 minutes

ampères...............460

volts..................I20

Carbure de lanthane.-charbon de sucre.......25.2

oxyde..................97.8

temps de chauffe........7 minutes

ampères ...............650

volts..................I20

Carbure de praséodyme.charbon de sucre.......32

oxyde..................250

temps de chauffe......;4 minutes

ampères...............900

volts................. .50

Carbure de néodyme.- charbon de sucre....... 26

oxyde ................250

temps de chauffe........4 minutes

ampères..............900

volts................ 50

Carbure de samarium.-charbon de sucre.......20
Oxyde.... ............200
temps de chauffe........4minutes
ampères.............. 900
VOLTs;;............... 45

CARBURE DE CERIUM

88

Le produit que nous avons tout d'abord étudié présentait la composition suivante:

| | | |
|---|---|---|
| Graphite libre | 4.00 | 4.3I |
| Carbure combiné | 8I.79 | |
| Cérium | I4.30 | |

Il a été préparé en chauffant en creuset de charbon, avec un courant de 690 ampères et I20 volts, un mélange fa fait de charbon de sucre (24), oxyde cérique (96).

La surface polie que nous en donnons montre des cristaux hexagonaux homogènes, brillants, entre lesquels se trouvent des lamelles noires de graphite. Celui-ci tend sous l'action du polissage à s'étaler sur la préparation.

Ce produit abandonné à l'air se transforme en une poudre brune, en dégageant des gaz dont l'odeur alliacée très vive rappelle celle des carbures acétyléniques. Traité par l'eau, à l'abri de l'oxygène, il est vivement attaqué: il se forme un oxyde hydraté blanc et un mélange d'hydrocarbures gazeux complexe. Par les acides, on obtient, outre un gaz, une solution du sel céreux correspondant à l'acide employé. Ces réactions sont extrêmement vives: elles dégagent des quantités de chaleur importantes, et, la température s'élevant constamment, la décomposition s'accélère de plus en plus; elle peut même être très brutale.

Le carbure, jaune d'or sur une surface récemment polie prend rapidement par exposition à l'air une teinte noirâtre.

ACTION DE L'EAU.-

Nous avons décomposé de la manière que nous avons indiquée un poids de carbure de 2.37I2. Nous avons obtenu un volume gazeux total de 286.94.

Ce gaz passé directement sur l'air liquide a donné une partie non condensable de 38c,c46. En voici la combustion:

Gaz initial ... 1.80
Contraction ... 2.71 .. Théorie pour H - 2.70.
Acide carbonique Néant

Ce gaz ne renferme pas de trace de méthane.

La partie non condensable a subi les opérations suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Volume initial...................... | 25I.34 | |
| Après action de l'iodomercurate (vide sur la solution) .... | 56.33 | |
| Soit acétyléniques ..... | | 195.01 |
| Après action de $SO^4H^2$ à 63° B ... | 49.00 | |
| Soit propylène et homologues | | 7.33 |
| Après action de l'Acide sulfovanadique | 31.96 | |
| Soit éthylène .......... | | 17.04 |

Ce résidu, constitué par les carbures saturés a été passé de nouveau sur l'air liquide; il s'y est totalement condensé sauf une trace d'air qui a été caractérisée comme gaz non combustible.

Le produit condensé a été soumis au fractionnement à -I27° qui a permis de le séparer en deux parties, dont voici l'étude:

Ière portion. – Volume 26.82

*Combustion.– Volume brûlé . . . . 1.17*
*Contraction . . . . . 2.97*
*Acide carbonique . . 2.41*

Cette portion comprenant un mélange d'éthane et de propane, nous rappellerons une fois pour toutes comment on l'interprête (I):

Les deux gaz brûlent individuellement selon les formules suivantes :

$C^2H^6 + 7O = 2CO^2 + 3H^2O$ *Contraction = 2,5 fois le gaz initial.*
$CO^2$ *= 2 fois le gaz initial.*

$C^3H^8 + 10O = 3CO^2 + 4H^2O$ *Contraction = 3 fois le gaz initial.*
$CO^2$ *= 3 fois le gaz initial.*

Donc on peut écrire, en appelant X le volume d'éthane contenu dans le mélange et Y le volume de propane.

$2.5X + 3Y =$ *la contraction observée.*
$2X + 3Y =$ *l'acide carbonique observé.*

On voit, en soustrayant la seconde équation de la première que:

$0.5X$ *égale la contraction moins l'acide carbonique*

En appliquant au cas présent:

$$2.5X + 3Y = 2.97$$
$$2X + 3Y = 2.41$$
$$0.5X = 0.56$$
$$X = 1.12$$

---

(I) Ce raisonnement ne sera pas répétédans chaque analyse. Les calculs sont toujours conduits de cette même manière.

En transportant cette égalité dans une des deux équations la seconde par exemple, on voit que:

$$3Y = 2.41 - 2.24$$
$$= 0.17$$
$$Y = 0.06$$

La somme (X + Y) donne ici I.I2 + 0.06 = I.I8 au lieu de I.I7. La combustion peut donc être considérée comme excellente.

Les proportions relatives ainsi trouvées donnent pour l'ensemble du mélange:

| | |
|---|---|
| Ethane | 25.45 |
| Propane | 1.37 |

2e PORTION.- (Propane-Isobutane°.- La combustion du butane donne:

$$C^4H^{10} + 13O = 4CO^2 + 5H^2O$$

contraction = 3.5 fois le gaz initial.
Acide carbonique = 4 fois le gaz initial.

On aura de même que précédemment, pour un mélange de propane (X) et de butane (Y):

$$3X + 4Y = \text{acide carbonique observé}$$
$$3X + 3.5Y = \text{contraction observée.}$$

La soustraction donne:

$$0.5Y = \text{l'acide carbonique moins la contraction.}$$

Le volume total obtenu a été: 2.28. La combustion a donné:

| | |
|---|---|
| Volume initial | 0.60 |
| Contraction. . . | 1.96 |
| Acide carbonique | 2.14 |

Donc,

$$3X + 4Y = 2.14$$
$$3X + 3.5Y = 1.96 \qquad (1)$$

On voit que :

$$0,5\ Y = 0.18$$
$$Y = 0.36$$

En portant cette égalité dans les équations (I), on trouve:

$$3\ X = 2,14 - 1,44 = 0,70$$
$$X = 0.23$$

La somme (X+Y) donne 0.36+0.23 =0.59 au lieu de 0,60

La composition totale est donc :

Propane . . . 1,39
Butane . . 0.89

Si l'on rassemble les données des deux parties de ce fractionnement on trouve:

| | Ethane | Propane | Butane |
|---|---|---|---|
| 1ère partie . . | 25.45 | 1,37 | " |
| 2ème partie . . . | " | 1,39 | 0.89 |
| | 25.45 | 2,76 | 0.89 |

La somme des volumes de ces trois gaz égale 29.10: le volume observé à la suite du traitement par le réactif sulfovanadique était de 31.96. Il y a donc eu une perte. Celle-ci provient du fait que les carbures saturés gazeux renferment une certaine proportion de vapeurs de carbures liquides. Or quand les gaz ont été extraits de l'appareil, cette tension de vapeur ne peut plus être ti-rée. Elle reste dans l'appareil. La perte observée représente le volume qu'elle occupait dans le mélange initial à la température de l'expérience. Nous n'en tiendrons pas compte.

Nous définissons d'ailleurs le volume gazeux initial, la partie non condensable à -23°. Pour faciliter les calculs, nous ne tenons pas compte du volume occupé par la tension de vapeur des carbures saturés liquides.

Il résulte de l'analyse que nous venons de détailler la composition suivante pour le gaz total de cette expérience:

Volume total obtenu..........286.94

Gaz par gramme ..............I2I.0I

hydrogène................38.46 % : I3.40

Carbures acétyléniques..I96.0I % / 68.

Propylène et homologues.. 7.33 % : 2.55

Ethylène................I7.04 %: 5.9I

Ethane..................25.45 % / 8.87

Propane................. 2.76 % : 0.96

Butane.................. 0.89 % : 0.3I

286.94 I00.00

2e Expérience.- Même carbure par l'eau

Poids du carbure :........I.8795

Gaz total obtenu :......208,$^{cc}$55

Gaz par gramme :........II0.95

I.- Partie non condensable dans l'air liquide :

V = 24,$^{cc}$07

Combustion :

*Volume initial . . . 1.42*

*Contraction . . . . . 2.07*

*Acide carbonique . . Néant*

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait 2,$^{cc}$I3.

2.- Partie condensable dans l'air liquide, non condensable à -23°.

V = I84.83.

après action de l'iodomercurate 40.99

soit acétyléniques................I43.84

après action de $SO^4 H^2$ 63° B......36.47

soit PROPYLENE ET homologues...... 4.52

après action de l'acide sulfovanadique.............. ........ .23.49

soit éthylène.................... I2.98

Fractionnement des carbures saturés.

I.- (Ethane - propane).-..........22.53

Combustion ; Volume initial 1.45
Contraction .... 3.72
Acide carbonique 3.09

On tire par le calcul fait plus haut:

$X = 1,26$

$Y = 0.20$ $X + Y = 1.46$

Cela donne pour l'ensemble :

Ethane ..19.44
Propane 3.09

22,53

II.- (Propane -Butane).-

V = 0.6I

Combustion :

Volume initial : 0.49
Contraction : ... 1.73
Acide carbonique : 1.95

Le calcul montre qu'on se trouve ici en présence de butane pur, exempt de propane. En effet la contraction théorique pour cette hypothèse est I.72; l'acide carbonique I.95.

En résumé, l'ensemble de l'analyse donne les résultâts suivants:

Volume total obtenu:................208.55

GAz par gramme:.................... II0.95

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| HYDROGENE:.................... | 24.07 | soit | % | II.54 |
| Carbures acétyléniques:........ | I43.84 | " | % | 68.96 |
| Propylène et homologues:......... | 4.52 | " | % | 2.I7 |
| Ethylène:.................... | I2.98 | " | % | 6.23 |
| Ethane:.......................... | I9.88 | 3 3 | % | 9.33 |
| Propane:........................ | 3.09 | " | % | I.49 |
| Butane:......................... | 0.6I | " | % | 0.29 |
| | 208.55 | | | I00.00 |

3ème Expérience.- Le même produit est traité par l'eau une troisième fois :

Poids de carbure:....................0.9889

Volume gazeux obtenu:..............I20.78

I°- Parie non condensable.-

V = I5.75

Combustion:

*Volume initial 1.60*

*Contraction. . . . 2.36 = Théorie pour H = 2.40*

*Acide carbonique néant*

2e Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à -23°.-

| | | absorbé |
|---|---|---|
| après action de l'iodomercurate:...... | 24.30 | 80.8I |
| après action de l'acide sulfovanadique:. | I2.97 | II.33 |

Le fractionnement des carbures saturés a donné les résultats suivants :

*Ethane } 12.52*
*Propane }*
*Butane 0.37*

Si l'on interprête ces résultats comme ceux de la combustion d'un mélange d'acétylène et d'allylène, on aura pour la contraction:

$$1,5\ X + 2\ Y = 2,45$$

pour l'acide carbonique:

$$2\ X + 3\ Y = 3,34$$

on tire de ces deux équations:

$$X = 1,34 \qquad Y = 0,23$$

la somme (X + Y) donne I.57

Ce résultat montre par une combustion la présence de l'allylène.

On sait que les carbures acétyléniques supérieurs à l'allylène sont liquides à la température ordinaire. La tension de vapeur des premiers termes, butine, pentine et même hexine est assez forte dans ces conditions. Or ces produits se combinent facilement à l'acide sulfurique même un peu dilué. On peut donc voir une preuve de leur présence dans le gaz initial, dans ce fait que le volume des acétyléniques régénérés est notablement inférieur, dans le cas présent de I8.63 % au volume absorbé par le réactif iodomercurique.

En résumé, pour cette expérience, la composition des gaz obtenus est la suivante:

Poids de carbure:........................0.9889

Volume gazeux par gramme:..............I22.I0

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène:...................... | I5.75 % | :I3.04 |
| Carbures acétyléniques:........ | 80.8I % | :66.9I |
| Carbures éthyléniques:.......... | II.33 % | : 9.38 |
| Ethane:......................... / Propane:........................ | I2.52 % | :I0.36 |
| Butane:......................... | 0,37 % | : 0.3I |
| | I20.78 | I00.00 |

Les carbures acétyléniques ont été régénérés de la solution iodomercurique par l'action de l'acide sulfurique concentré. Les gaz ainsi obtenus, débarrassés par la potasse de l'acide carbonique qu'ils pouvaient contenir, le vide étant fait sur la solution alcaline, leur volume était de

65.75

On voit que la régénération n'est pas intégrale; nous avons étudié le produit gazeux ainsi obtenu en le fractionnant à l'aide d'éther de pétrole refroidi par l'air liquide; Le mélange ayant à -130° une tension de quelques millimètres, nous avons extrait à cette température jusqu'au vide. En laissant le condenseur reprendre la température du laboratoire, nous avons recueilli une seconde portion que nous avons étudiée, indépendamment de la première.

Première portion.- V = 46.08

Combustion

gaz initial . . . . 1.33
Contraction . . . . 2.06
Acide carbonique 2.67

La théorie pour de l'acétylène pur indique comme contraction 1.99, comme acide carbonique 2.67

Seconde portion.- V = 14.16

Combustion:

gaz initial . . . . 1.53
Contraction . . . . 2.45
Acide carbonique 3.34.

ACTION DE L'ACIDE CHLORYDRIQUE:

On a employé pour réaliser cette action, de l'acide chlorhydrique au cinquième.

Poids de carbure décomposé :.........I.I756

Volume gazeux obtenu :..............I46.48

I.- Partie non condensable dans l'air liquide .

V = 2I.45

Combustion :

gaz initial .... 1.69
Contraction .... 2.55
Acide carbonique. Néant

La contraction théorique pour l'hydrogène pur serait 2.54

II.- Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à -23°:

V = I25.29

Après action de l'iodomercurate : 24.87

Carbures acetyléniques . . . 100.42

Après action de $SO^4H^2$ à 63° B : 22.37

Propylène et homologues . . . . 2.50

Après action de l'acide sulfovanadique 14.14

Ethylène . . . . . . . . . . . 8.23

Le fractionnement des carbures saturés a donné les résultats suivants :

Ière portion: V = I3.4I

Combustion :

gaz initial . . . 1.18
Contraction . . . 3.05
Acide carbonique 2.52.

On tire de ces données les résultats suivants :

$X = 1.06 \quad Y = 0.13$

$(X + Y = 1.19$

L'ensemble du gaz est donc composé de :

Ethane . . 11.94

Propane 1.47

2ème portion ÷ V = 0.47

Combustion:

gaz initial . . 0.51

Contraction . . . 1.79

Acide carbonique 2.04

Ces chiffres concordent avec la combustion d'isobutane pur. La théorie prévoit en effet :

Contraction . . . 1.79

Acide carbonique. 2.04.

Voici les résultats d'ensemble de cette analyse :

Poids du carbure:..... ...I.I756

Volume gazeux par gramme: I24.60

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hydrogène:............ | 2I.45 | % | I4.64 |
| Carbures acétyléniques: | I00.42 | % | 68.56 |
| Propylène:............ | 2.50 | % | I.7I |
| Ethylène:............. | 8.23 | % | 5.62 |
| Ethane:............... | II.94 | % | 8.I5 |
| Propane:.............. | I.47 | % | I.00 |
| Butane:............... | 0.47 | % | 0.32 |
| | I46.48 | | I00.00 |

GAZ DU

CARBURE DE LANTHANE.

Le premeir produit étudié présentait la composition suivante :

graphite . . . . . . 2.73
Carbone combiné . . 14.37
Lanthane . . . . . 82.77.

Les échantillons de carbure de lanthane que nous avons préparés présentaient un aspect très comparable à celui du carbure de cérium; la masse très graphitique est souvent trop friable pour qu'il soit possible de la polir. La décomposition par l'eau est aussi presque instantanée, moins brutale toutefois que dans le cas précédent. Nous n'avons pu obtenir de carbure de lanthane renfermant moins de 2,5 pour cent de graphite.

Première expérience.-

Un poids de 2,0705 a été attaqué par l'eau.

Voici le résultat de l'analyse des gaz obtenus :

I.- Partie non condensable dans l'air liquide :

23.77

Combustion: Volume initial 1.64
Contraction . . . 2.46
Acide carbonique. Néant.

La combustion théorique pour de l'hydrogène pur serait 2.46.

II.- Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à - 23°

2I3.8I

Après action de l'iodomercurate:....... 54.45

Carbures acétyléniques:....................I59.36

Après action de $SO^4 H^2$ à 63° B.......... 49.76

Propylène et homologues:.................. 4.69

Après action de l'acide sulfovanadique: 33.77

Ethylène:..................................I5.99

Le fractionnement des carbures saturés donne :

I.- Partie non condensable à -I27°

32.85

Combustion: Gaz initial :... 1.72
Contraction :.... 4.44
Acide carbonique : 3.66

Le calcul donne pour le gaz total la composition suivante

Ethane :.... 29.62
Propane :.... 3.23

II.- Partie condensable à -I27°

0.55

Combustion: Gaz initial ... 0.59
Contraction.... 2.07
Acide carbonique 2.36

La contraction théorique pour de l'isobutane pur serait: 2.065, l'acide carbonique: 2.36

L'ensemble de l'analyse donne le résultat suivant:

Quantité de carbure :........2.0705

Volume gazeux par gramme :.II4.55

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hydrogène :........... | 23.77 | % | I0.02 |
| Carbures acétyléniques | I59.36 | % | 67.I9 |
| Propylène et homologues | 4.69 | % | I.98 |
| Ethylène:........... | I5.99 | % | 6.74 |
| Ethane:............... | 29.62 | % | I2.48 |
| Propane:.............. | 3.23 | % | I.36 |
| Butane:............... | 0.53 | % | 0.23 |
| | 237.I9 | | I00.00 |

2e Expérience.- Un autre produit a été étudié, présentant la composition suivante:

Graphite :.............. ..3.02
Carbone combiné :.......I4.29
Lanthane :..............82.35

Poids de carbure attaqué: 0.8267

Volume gazeux obtenu : ..97.47

I.- Partie non condensble dans l'air liquide :

II.42

Combustion: Volume initial : 1.51
Contraction : . . . 2.27
Acide carbonique Néant

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur est 2.27

II.- Partie condensable dans l'air liquide :

86.34

Après action de l'iodomercurate 22,45
Carbures acétyléniques 63.89
Après action de l'acide sulfovanadique 12.80
Carbures éthyléniques 9.65

Le fractionnement des carbures saturés a donné :

I.- Partie non condensable à - I27°

I2.I8

Combustion: Volume initial : 1.68
Contraction : . . . 4.31
Acide carbonique 3.59

Le calcul donne :

$X = 1,44$

$Y = 0,24$ $X + Y = 1,68$

II. – Partie condensable à –127°

0.33

Combustion :

*Contraction . . . . 1.27*
*Acide carbonique . . 1.38*

La contraction théorique pour de l'isobutane pur serait 1.23, l'acide carbonique 1.40.

Voici les résultats d'ensemble :

Poids de carbure:..................0.8267

Volume gazeux par gramme:.........119.34

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hydrogène:.................. | 11.42 | % | 11.71 |
| Carbures acétyléniques:....... | 63.89 | % | 65.55 |
| Propylène et homologues/.... Ethylène:.................. | 9.65 | % | 9.91 |
| Ethane :.................. | 10.44 | % | 10.71 |
| Propane:.................. | 1.74 | % | 1.78 |
| Butane:.................. | 0.33 | % | 0.34 |
| | 97.47 | | 100.00 |

GAZ DE

CARBURE DE NEODYME.

La composition du carbure étudié était la suivante:

graphite . . . . . 2,23
Carbone combiné . . 12,91
Néodyme . . . . . . 84.87

Le carbure de néodyme obtenu est franchement blond; il se présente dans les surfaces polies sous forme de cristallites blancs, très brillants, parfaitement homogènes: parmi ceux-ci on observe le graphite toujours un peu étalé.

La décomposition par l'eau est relativement lente. Les expériences suivantes ont duré 48 heures.

Première expérience.-

Poids de carbure décomposé:..... I.5443

Volume gazeux obtenu:..........I56.79

I.- Partie non condensable dans l'air liquide :

I9,97

Combustion: Volume initial 1,08
Contraction . . . ~~156.79~~ 1.62
Acide carbonique Néant

La combustion théorique pour de l'hydrogène pur serait I,62

II.- Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à -23°:

I38,50

Après action de l'iodomercurate: .....3I,I7

Carbures acétyléniques....... I07,33

Après action de $SO^4H^2$ à 63° B. 29,I3

Propylène et homologues 2,04

Après action de l'acide sulfovanadique I7,09

Ethylène I2,04

Fractionnement des carbures saturés

Première portion, non condensable à - I27°

I5,24

Combustion: Volume initial 0,71
Contraction .... 1.83
Acide carbonique 1,52

Le calcul donne: X = 0,62
Y = 0.09 (X+Y = 0,71) Pour l'ensemble: Ethane 13.31
Propane 1.93

Deuxième portion condensable à - I27°

I,66

Combustion: Volume initial 0.33
Contraction .... 1,07
Acide carbonique 1.14

Le calcul donne:

X = 0.19
Y = 0.14 X + Y = 0.33.

Le résultat d'ensemble de cette analyse est le suivant:

Poids de carbure: I,5443

Volume gazeux par gramme: I02,50

| | | % |
|---|---|---|
| Hydrogène | I9,97 | I2,6I |
| Carbures acétyléniques | I07,33 | 67,82 |
| Propylène et homologues | 2,04 | I,28 |
| Ethylène | I2,04 | 7,6I |
| Ethane | I3,3I | 8,4I |
| Propane | 2,84 | I,79 |
| Butane | 0,75 | 0,48 |
| | I58,28 | I00,00 |

Deuxième expérience.-

Poids de carbure décomposé: I,3082

Volume gazeux obtenu: I37,57

I.- Partie non condensable dans l'air liquide:

I8,35

Combustion: Volume initial 1,43

Contraction . . . 2,10

Acide carbonique Néant

La combustion théorique pour de l'hydrogène pur serait 2,I5.

II.- Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à - 23°:

I20,07

| | | |
|---|---|---|
| Après action de l'iodomercurate: | 24,I9 | |
| Carbures acétyléniques | | 95,88 |
| Après action de $SO^4H^2$ à 63°B | 22,I7 | |
| Propylène et homologues | | 2,02 |
| Après action de l'acide sulfovanadique | II,70 | |
| Ethylène | | I0,47 |

Fractionnement des carbures saturés:

Première portion, non condensable à - 23°:

I0,I4

Ce gaz a été renversé et n'a pu être comburé

Deuxième portion, condensable à – 23°:

0,7I

*Combustion: Volume initial 0.71*
*Contraction . . . 2.64*
*Acide carbonique 3,00*

La contraction théorique pour de l'isobutane pur serait 2,63, et l'acide carbonique 3,00

Le résultat d'ensemble de cette analyse est le suivant:

Poids de carbure: I,3082

Volume gazeux total: I37,57

| | | % |
|---|---|---|
| Hydrogène | I8,35 | I3,34 |
| Carbures acétyléniques | 95,88 | 69,69 |
| Propylène | 2,02 | I,47 |
| Ethylène | I0,47 | 7,6I |
| Ethane / Propane | I0,I4 | 7,37 |
| Butane | 0,7I | 0,52 |
| | I37,57 | I00,00 |

GAZ DU

CARBURE DE PRASEODYME.

Lacomposition du carbure étudié était la suivante:

| | |
|---|---|
| *Graphite - - - -* | *1.61* |
| *Carbone combiné* | *12,97* |
| *Néodyme - - - -* | *86,53* |

Ce produit est jaune d'or, comme le précédent: il est fait lui aussi de cristallites brillants et homogènes, auprès desquels on observe quelques cristaux de graphite. La décomposition par l'eau est moins rapide que pour le néodyme. ~~La décomposition par l'eau est moins rapide que pour le néodyme~~. Les expériences suivantes ont duré 48 heures.

Première expérience.- Poids de carbure décomposé: I,44I3

Volume gazeux total obtenu: I20,40

I.- Partie non condensable dans l'air liquide:

8,I8

Combustion: Volume initial 1.57

Contraction . . . 2.36

Acide carbonique Néant

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait 2,35.

II.- Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à - 23°.

II2,80

Après action de l'iodomercurate: .......... 25,92

Carbures acétyléniques ........................86,88

Après action de $SO^4H^2$ à 63°B.......... ....24,45

Propylène et homologues.........................I,47

Après action de l'acide sulfovanadique......I4,60...

Ethylène......................................9,85

F

Fractionnnment des carbures saturés:

I°.- Première portion, non condensable à - I27°;

I3,56

Combustion: Volume initial . . . 1.51

Contraction . . . . 3.86

Acide carbonique . 3.14

LE calcul donne:

$X = 1,44$

$Y = 0,08 \qquad X + Y = 1,52.$

CE résultat rapporté à l'ensemble montre que la composition est la suivante:

Ethane . . 12.85
Propane . . 0.71.

2°.- Deuxième portion, condensable à - I27°:

0,46

Combustion: Volume initial . . 0.49
Contraction . . . . 1.64
Acide carbonique 1.78

Le calcul donne:

$X = 0.22$
$Y = 0.28$ $X + Y = 0.50$.

L'ensemble du gaz présente donc la composition suivante:

Poids de carbure décomposé: I,44I3

Volume gazeux par gramme: 83,50

| | | % |
|---|---|---|
| Hydrogène.................. | 8,I8 | 6,79 |
| Carbures acétyléniques... | 86,88 | 72,I6 |
| Propylène et homologues...... | I,47 | I,22 |
| Ethylène... ............. | 9,85 | 8,I8 |
| Ethane.................. | I2,85 | I0,68 |
| Propane................. | 0,9I | 0,75 |
| Butane.................... | 0,26 | 0,22 |
| | I20.40 | I00.00 |

Deuxième expérience.- Poids de carbure décomposé: I40I4

Volume gazeux total I34,52

I.- Partie non condensable dans l'air liquide:

6,40

Combustion: Volume initial 1.56
Contraction . . . 2.33
Acide carbonique Néant

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait: 2,34.

II.- Partie condensable dans l'air liquide:

I28,75

Après action de l'iodomercurate:..........33,89

Carbures acétyléniques........................94,86

Après action de $SO^4$ $H^2$ à 63°.B............29,23

Propylène et homologues.........................4,66

Après action de l'acide sulfovanadique....20,43

Ethylène. ....................................8,80

Fractionnement des carbures saturés:

I°.- Première portion, non condensable à -I27°:

I9,II

Combustion: Volume initial 1.86
Contraction... 4.71
Acide carbonique 3.87

LE calcul donne:

$X = 1.68$
$Y = 0.17$ $X + Y = 1.85$

En rapportant ce résultat à l'ensemble, on trouve:

Ethane 17.35
Propane 1.76

2°.- Deuxième portion, condensable à -I27°:

0.74

Combustion: Volume initial 0.55
Contraction ... 1.92
Acide carbonique 2.20

Ces chiffres concordent exactement avec ce que prévoit la théorie pour la combustion d'isobutanepur.

L'ensemble du gaz présente donc la composition suivante:

Poids de carbure décomposé: I,40I4

Volume gazeux par gramme: 95,90

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène..............??;.... | 6,40 | 4,76 |
| Carbures acétyléniques....... | 94,86 | 70,5I |
| PropYlène et homologues...... | 4,66 | 3,44 |
| Ethylène. ................... | 8,80 | 6,54 |
| Ethane...................... | I7,35 | I2,89 |
| Propane..................... | I,76 | I,3I |
| Butane...................... | 0,74 | 0,55 |
| | I34,57 | I00,00 |

GAZ DU

CARBURE DE SAMARIUM

Ceproduit étudié présentait la composition suivante:

| | |
|---|---|
| Graphite | 0,49 |
| Carbone combiné | 13,39 |
| Samarium | 85.69. |

Il formait une masse dorée, s'altérait essez lentement à l'air, si on le conservait en gros fragments. Lasurface

polie présentait des cristallites brillantes homogènes et des cristaux de graphite.

La décomposition par l'eau est très lente (trois jours)

Première expérience.–

Poids de carbure décomposé: 2,I602

Volume gazeux total obtenu: I52,I4

I.– Partie non condensable dans l'air liquide:

7,72

Combustion: Volume initial 1.16
Contraction . . . 1.74
Acide carbonique Néant

La combustion théorique pour de l'hydrogène est I,74

II.– Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à -23°:

I44,80

Après action de l'iodomercurate:..............36,60

Carbures acétyléniques..........................I08,20

Après action de $SO^4H^2$ à 63° B..............33,08

Propylène et homologues...........................3,52

Après action de l'acide sulfovanadique......2I,04

Ethylène............................................I2,04

Fractionnement des carbures saturés:

I°.– Première portion, non condensable à -I27°:

20,5I

Combustion: Volume initial 0.65
Contraction . . . 1.65
Acide carbonique 1.34

Le calcul donne:

$X = 0.62$
$Y = 0.03$ $X + Y = 0.65$

Ce résultat rapporté à l'ensemble montre que la composition est la suivante:

Ethane 18.56
Propane 1,95.

2°.- Deuxième portion, condensable à -127°

0,15

Combustion: Volume initial 0.16
Contraction .... 0.55
Acide carbonique 0,62.

Théoriquement, pour de l'isobutane pur, la combustion doit être 0,55, et l'acide carbonique 0,64.

Voici le résultat d'ensemble de cette analyse:

| | | |
|---|---|---|
| Volume gazeux par gramme | | 70,43 |
| Hydrogène | 7,72 | 5,07 |
| Carbures acétyléniques | 108,20 | 71,12 |
| Propilène | 3,52 | 2,32 |
| Ethylène | 12,04 | 7,92 |
| Ethane | 18,56 | 12,19 |
| Propane | 1,95 | 1,28 |
| Butane | 0,15 | 0,10 |
| | 152,14 | 100,00 |

Deuxième expérience.- Poids de carbure décomposé: 1,2567

Volume gazeux total obtenu: 88,18

I.- Partie non condensable dans l'air liquide:

4,36

Combustion: Volume initial 1.84
Contraction .... 2.75
Acide carbonique Néant

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait: 2,76.

II.- Partie condensable dans l'air liquide, et non condensable à - 23°/:

84,62

| | | |
|---|---|---|
| Après action de l'iodomercurete: | 20,70 | |
| Carbures acétyléniques | | 63,92 |
| Après action de $SO^4H^2$ à 63° B. : | I8,55 | |
| Propylène et homologues | | 2,I5 |
| Après action de l'acide sulfovanadique: | II,24 | |
| Ethylène | | 7,3I |

Fractionnement des carbures saturés:

I°.- Première portion non condensable à -I27°:

I0,35

| | | |
|---|---|---|
| Combustion: | volume initial: | I,47 |
| | Contraction: | 3,7I |
| | acide carbonique | 3,05 |

Le calcul donne:

$X = 1.32$
$Y = 0.14$ $\quad X + Y = 1.46$

Ce résultat donne pour la composition de l'ensemble:

Éthane 9.36
Propane 0.99

2°.- Deuxième portion, condensable à -I27°

0,09

| | | |
|---|---|---|
| Combustion: | Volume initial | 0.09 |
| | Contraction . . . | 0.31 |
| | Acide carbonique | 0.36 |

Ces chiffres concordent avec les chiffres théoriques pour la combustion de l'isobutane pur.

L'ensemble du gaz présente la composition suivante:

Poids de carbure décomposé: I,2567

Volume gazeux par gramme: 70,I7

| | | % |
|---|---|---|
| Hydrogène | 4,36 | 4,95 |
| Carbures acétyléniques | 63,92 | 72,49 |
| Propylène | 2,I5 | 2,42 |
| Ethylène | 7,3I | 8,29 |
| Ethane | 9,36 | I0,62 |
| Propane | 0,99 | I,I2 |
| Butane | 0,09 | 0,II |
| | 88,I8 | I0,00 |

Il résulte des analyses que nous avons faites et que nous réunissons dans un tableau, de façon à permettre une vue d'ensemble, les faits suivants:

I° Nous n'avons jamais pu mettre en évidence de méthane. On peut affirmer d'une façon rigoureuse que l'attaque par l'eau des carbures de terres rares ne donne pas trace de ce gaz.

2° On trouve toujours de l'hydrogène libre. Dans chaque analyse, nous l'avons caractérisé par la contraction que donne sa combustion.

3° Les carbures acétyléniques comprennent, outre l'acétylène, des carbures acétyléniques plus lourds.

4° Les carbures éthyléniques comprennent toujours environ 20 % d'homologues de l'éthylène.

5° La présence de l'éthane, du propane et du butane a été démontrée d'une façon rigoureuse, et le dosage de ces différents gaz a pu être fait avec précision.

Les proportions relatives des divers constituants du mélange ont été déterminées, et il résulte de l'examen comparé de nos expériences que la composition est pour un même carbure sensiblement constante. On observe cependant dans quelques cas des différences assez marquées, dont la valeur dépasse celle des erreurs expérimentales. Ce fait est très normal. Nous verrons, quand nous pourrons, à la fin de notre travail, assembler les résultats obtenus dans ses différentes parties, et chercher à expliquer la réaction que, logiquement, la composition des gaz ne doit pas être rigoureusement constante.

L'action de l'acide chlorhydrique que nous avons fait agir sur le carbure de cérium donne des gaz de composition très comparable à celle de l'eau. Le volume dégagé pour un gramme de produit est aussi du même ordre.

Un fait très curieux doit être signalé ici.Nous verrons plus tard que le carbure de cérium ne peut pas être obtenu exempt de graphite, nous verrons pour quelle raison. Les fontes les moins graphitiques que l'on peut obtenir sont à 3 et 4 pour cent. On voit que les produits que nous avons étudiés ont des teneurs en graphite décroissantes du cérium La proportion tombe de 4 à 0,49 %. On peut observer un phénomène inverse à mesure que la teneur en graphite diminue, la proportion des gaz dégagés par gramme de carbure baisse d' d'une façon considérable, de I2I à 70. La chute est de 4I,5% environ. Il faut remarquer que simultanément la vitesse de la réaction varie dans le même sens: brutale pour le cérium et le lanthane, elle est régulière pour le samarium. La composition des gaz reste toujours très semblable à elle-même.

# Résumé des analyses des gaz dégagés par l'eau sur les carbures des terres rares.

| | $CeC^2$ à 4% de graphite | | | | Carbure de lanthane – graphite % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | par l'eau | par l'eau | par l'eau | par HCl | 2.73 | 3.02 |
| Volume par gramme | 121.01 | 110.95 | 122.10 | 124.60 | 114.55 | 119.34 |
| Hydrogène | 13.40 | 11.54 | 13.04 | 14.64 | 10.02 | 11.71 |
| Carbures acetyléniques | 68.00 | 68.96 | 66.91 | 68.56 | 67.19 | 65.55 |
| Propylène et homologues | 2.55 | 2.17 | 9.38 | 1.71 | 1.98 | 9.91 |
| Ethylène | 4.91 | 6.23 | | 5.62 | 6.74 | |
| Ethane | 8.87 | 9.33 | 10.36 | 8.15 | 12.48 | 10.71 |
| Propane | 0.96 | 1.49 | | 1.00 | 1.36 | 1.78 |
| Butane | 0.31 | 0.29 | 0.31 | 0.32 | 0.23 | 0.34 |

| | Néodyme à 2.23% | | Praséodyme à 1.61% | | Samarium à 0.49% | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | par l'eau | par l'eau | par l'eau | par l'eau | par l'eau | par l'eau |
| Volume par gramme | 102.50 | 105.16 | 83.50 | 95.90 | 70.43 | 70.47 |
| Hydrogène | 12.61 | 13.34 | 6.79 | 4.76 | 5.07 | 4.95 |
| Carbures acetyléniques | 67.82 | 69.69 | 72.16 | 70.51 | 71.12 | 72.49 |
| Propylène et homologues | 1.28 | 1.47 | 1.22 | 3.44 | 2.32 | 2.42 |
| Ethylène | 7.61 | 7.61 | 8.18 | 6.54 | 7.92 | 8.29 |
| Ethane | 8.41 | 7.37 | 10.68 | 12.89 | 12.19 | 10.62 |
| Propane | 1.79 | | 0.75 | 1.31 | 1.28 | 1.12 |
| Butane | 0.48 | 0.52 | 0.22 | 0.55 | 0.10 | 0.11 |

# OXYDES RESULTANT DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES CARBURES.

---

Avant d'étudier les produits que nous avons obtenus, nous allons revoir l'histoire des oxydes des terres rares, de façon à montrer où en est cette question, d'une façon générale.

On admet généralement que les oxydes normaux des terres rares appartiennent au type $M^2O^3$.

Ce sont des bases énergiques qui se combinent très facilement aux acides pour donner des sels. On les range par ordre de basicité décroissante dans l'ordre suivant: lanthane, cérium, praséodyme, néodyme et samarium.

On obtient directement les hydrates de ces sesquioxydes en précipitant par un alcali les dissolutions de sels correspondants. Toutefois, il convient de remarquer que le produit ainsi obtenu est toujours souillé d'une proportion assez forte de sel basique dont il est extrêmement difficile de le débarrasser.

Les sesquioxydes anhydres s'unissent lentement à l'eau pour donner leurs hydrates, d'autant plus facilement qu'ils sont plus basiques. Ils absorbent rapidement à froid l'acide carbonique pour donner des carbonates.

Les sesquioxydes de cérium et de praséodyme ne sont pas stables.

L'oxyde stable de cérium est le bioxyde $CeO^2$. Le bioxyde de praséodyme n'est stable que dans des conditions de température déterminée: on a décrit un oxyde de néodyme du même genre, mais il est très mal défini.

Ces bioxydes sont partiellement réduits si on les chauffe dans une atmosphère réductrice. Ils sont difficilement solubles dans les acides qui ne les attaquent qu'après réduction. Pour le bioxyde de cérium, cette réduction est particulièrement difficile à réaliser.

Il existe en outre plusieurs péroxydes dérivés de l'eau oxygénée, que Cleve(I) a préparés par l'action de celle-ci sur les hydrates gélatineux des sesquioxydes; nous ne les étudierons pas. Les deux premiers types retiendront seuls notre attention.

OXYDES DE CERIUM.- Le cérium donne deux séries de sels, correspondant, l'une au sesquioxyde, l'autre au bioxyde. Tous ces sels sont stables à l'air.

L'oxyde céreux anhydre semble n'avoir jamais été obtenu à l'état de pureté; de nombreuses tentatives furent cependant faites, mais aucune ne conduisit à un produit défini.

D'après Mosander,(2) on obtiendrait cet oxyde en même temps que du carbure par calcination de l'oxalate céreux.

L'expérience refaite par Delafontaine(3) donna une poudre gris noir, brûlant lorsque l'on la chauffait au contact de l'air. Nous avons déjà analysé ce travail dans notre bibliographie des carbures: l'auteur admit la formation d'un carbure $CeC^3$.

---

(I).- Cleve. Bull. Soc. Chim. (2)t.43 p.53 - I885

(2).- Mosander. Pogg. Ann. t.11 p.406 - I827

(3).- Delafontaine. Arch. Sc. Ph. Nat.(2)t.22 p.30 - I865

Rammelsberg[I] tenta de réduire l'oxyde cérique par l'hydrogène: il constata une perte de poids de 4,70 % ; le produit obtemu était pyrophorique.

Bührig[2] reprit ces essais: la calcination de l'oxalate lui fournit un mélange d'oxydes céreux et cérique.

D'après Bunsen[3], l'oxyde cérique calciné dans l'hydrogène ne change pas de poids; il change simplement de couleur et devient vert olive.

Winckler[4] refit l'expérience: l'oxyde cérique chauffé dans l'hydrogène perdrait d'après lui 0,93 % de son poids; le corps pyrophorique résultant serait un oxyde céroso-cérique $Ce^2O^3$. 4 $CeO^2$.

Il tenta de réaliser la réduction par du magnésium dans le vide: il obtint une masse pyrophorique bleuâtre qu'il considéra comme un mélange d'oxyde céreux et de magnésie. Il faisait réagir un atome de magnésium et douze molécules d'oxyde cérique.

Brauner[5] constata une réduction dans l'hydrogène: il se formait dans son expérience 0,94 d'eau % d'oxyde employé.

D'après Sterba,[6] la réduction de l'oxyde cérique par l'hydrogène dépendrait essentiellement de la température;

---

(1).- Rammelsberg. Pogg. Ann. t.I08 p.63 - I859

(2).- BÜHRIG.- J. für prakt. Ch.(2)t.I2 p.215 - I875

(3).- Bunsen.- Pogg. Ann. t. I55 p.376 - I875

(4).Winckler.- Berichte t. 24 p.873 - I89I

(5).- Brauner.- Monatshefte t. 6 p.785 - I885

(6).- Sterba.- C.R. t.I33 p.294 - I90I

Ann. Ch. Phys. (8)t.2 p.209 - I904

cet auteur n'a jamais, dans les conditions les meilleures, obtenu le chiffre de Rammelsberg. Les pertes en oxygène ont été de 0,36 à 1,29 % , le produit obtenu était un mélange d'oxydes céreux et cérique, il était bleu indigo foncé et pyrophorique. La réduction par le zinc, la décomposition dans la vide du carbonate céreux ne donnent pas d'oxyde céreux pur.

L'oxyde de Sterba serait, d'après Meyer,[I] d'autant plus stable qu'il aurait été produit à température plus élevée.

Le sesquioxyde hydraté n'a jamais été étudié. Il se produit, plus ou moins mêlé de sel basique, lorsque l'on traite par un alcali une dissolution d'un sel céreux, sous forme d'un précipité blanc gélatineux, assez comparable pour l'aspect extérieur à l'alumine hydratée obtenue dans les mêmes conditions. Il est très instable et s'oxyde rapidement à l'air en prenant des couleurs variées. Son altérabilité très grande en rend la manipulation très délicate et aucun travail ne fut entrepris pour en étudier la formule.

Les auteurs admettent généralement que cet hydrate s'oxyde par dessication dans un gaz inerte, aux dépens de l'oxygène de l'eau.

L'oxyde cérique est plus connu. C'est l'oxyde stable de cérium. Il s'obtient par calcination des sels à acide volatil, et par combustion du métal ou de son carbure.

Les colorations que peut présenter l'oxyde cérique ne sont pas nettement connues: on trouve de grosses divergences entre les auteurs. Bunsen[2] le décrit d'un blanc légèrement jaunâtre

---

(1).- R.J.Meyer Z.Anorg.Ch. t.37 p.378-I903

(2).- Bunsen Pogg. Ann. t.I55 p.376 - I875

et jaune orangé après calcination. Wolf[1] obtient de l'oxyde parfaitement blanc par calcination de l'oxalate. Bührig[2] obtient dans les mêmes conditions un oxyde jaune et même saumon. Brauner[3] décrit un oxyde blanc légèrement teinté de chamois.

MM. Wyrouboff et Verneuil[4] obtinrent par calcination du nitrate basique produit au cours de fractionnements par leur p procédé un produit parfaitement blanc. D'après eux, toute coloration même faible doit être attribuée à une impureté. Des traces de didyme lui donnent une coloration saumonnée.

Moissan[5] obtint lui aussi au cours de ses travaux un oxyde blanc.

D'après Sterba[6], l'oxyde de cérium même très pur pourrait présenter des teintes allant du jaune au rouge lorsque l'on le produit par calcination de certains produits cériques.

L'oxyde cérique est insoluble dans les acides qui ne l'attaquent que s'ils peuvent le réduire. C'est le cas de l'acide sulfurique concentré qui le réduit partiellement avec dégagement d'ozone[7].

---

(1).- Wolf, Siliman Américan Journal (2)t.46 p.53

(2).- BÜhrig, J. für prakt.Ch. (2)t.I2 p.2I5 - I875

(3).- Brauner, Monatshefte t.6 p?785 - I885

(4).- Wyrouboff et Verneuil C.R. t;I24 p.I230 - I897
C.R. t;I26 p.340 - I898

(5).- H. Moissan, C.R. t.I24 p.I233 - I897

(6).- Sterba Ann. Ch. Phys. (8)t.2 p.20I - I904

(7).- Bunsen, Liebiegs Ann. t.86 p.265 - I853

L'acide iodhydrique l'attaque lentement avec dégagement d'iode. Il se dissout dans l'acide nitrique en présence d'eau oxygénée qui provoque sa décomposition.

D'après MM.Wyrouboff et Verneuil(I), l'oxyde cérique donnerait des produits de condensation qu'ils ont étudiés.

L'hydrate cérique a pu être obtenu par l'action des hypochlorites alcalins sur les sels céreux. Erk l'a préparé en traitant le sulfate cérique basique par l'ammoniaque. Rammelsberg étudia ce composé et lui assigna la formuke :

$$2\ CeO^2\ 3\ H^2O$$

Il le décrit comme un précipité jaune orangé qui absorbe rapidement l'acide carbonique; il se dissout facilement dans les acides pour donner les sels cériques correspondants. Il est très stable aux températures élevées. D'après Cornelly et Walker,(2) il n'est pas encore décomposé à 600°.

Outre les deux oxydes bien définis que nous venons d'étudier, on a signalé des produits intermédiaires formés par l'union d'oxyde cérique et d'oxyde céreux. Wyrouboff et Verneuil,(3) en précipitant par la soude ou la potasse une solution renfermant deux molécules d'oxyde cérique et une d'oxyde céreux, ont obtenu un précipité violet, noircissant par dessication: les auteurs ont admis qu'il se produit alors une oxydation aux dépens de l'oxygène de l'eau. La formule est la suivante :

$$2\ CeO^2\ Ce^2\ O^3$$

Oxyde de lanthane.- Il existe une seule série de sels de lanthane, correspondant à l'oxyde $La^2\ O^3$. Cet oxyde peut-être

---

(I) Wyrouboff et Verneuil. C.R. t.127. p. 863. - 1899
(2) Cornelly et Walker. Jour. Chim. Soc. 53. 70. 1888.
(3) Wyrouboff et Verneuil. B.Soc.Chim.t.2I.p.II8. I899.

obtenu anhydre par calcination des sels à acide volatil, par combustion du métal ou de son carbure. L'hydrate est obtenu impur en précipitant une dissolution saline par un alcali.

On lui attribue la formule La $(OH)^3$. L'oxyde anhydre est soluble dans les acides même après forte calcination.

<u>Oxydes de Néodyme</u>.- L'oxyde de néodyme est franchement bleu Il se dissout facilement dans les acides. Les alcalis précipitent des dissolutions l'hydroxyde Nd $(OH)^3$. Müller (I) a montré que cette réaction est gênée par la présence de glycérine.

D'après Wagner (2), il se formerait un peroxyde $Nd^4O^7$ en chauffant l'oxalate dans un courant d'oxygène. Par élévation de température, ce peroxyde instable se décompose et donne finalement du sesquioxyde.

<u>Oxydes de Pradéodyme</u>.- Il n'existe qu'une seule série de sels correspondant au sesquioxyde. D'après Urbain (3), la présence de cérium dans l'oxyde de praséodyme entraîne la péroxydation de ce dernier; il semblerait en être de même pour le néodyme, mais seulement en présence de praséodyme.

Auer Von Welsbach (4) a décrit un sesquioxyde anhydre $Pr^2O^3$, qu'il obtint en calcinant le peroxyde dans un courant d'hydrogène. Le produit obtenu est peu soluble dans les acides: il se transforme en peroxyde par calcination ou par fusion avec du chlorate de potasse. On n'a pas décrit

(I) Müller. Z. Anorg. CH. t.43. p.320. I905
(2) Wagner. Z. Anorg. Ch. t.42. p.II8. I904
(3) Urbain. D; Würtz. 2e supp. (7). p.742.
(4) Auer. Monast. Chim. t.6. P.477. I885.

son hydrate.

Le peroxyde $PrO^2$ est l'oxyde stable. Sa composition varie DE $Pr^2 O^7$ à $PrO^2$; les déterminations faites par les différents auteurs (R.S. Meyer, Schottlander, Brauner, Marc) fournissent des chiffres variant entre ces deux formules. Auer a indiqué $Pr^2O^7$, Carl Von Schell $PrO^2$. Cet oxyde est noir; il se réduit à température élevée pour donner le sesquioxyde en dégageant de l'oxygène. Il n'est pas salifiable

Oxyde de samarium.- L'oxyde de samarium a pour formule $Sm^2O^3$; il a été décrit par Dmarçay (I) comme un produit blanc à reflets jaunâtres.

L'hydrate de sesquioxyde obtenu par précipitation présente un aspect gélatineux: il est très avide d'acide carbonique. On admet que sa formule est $Sm(OH)^3$.

Dans le but d'étudier les oxydes hydratés résultant de l'action de l'eau sur les carbures des terres rares, nous avons entrepris de longues recherches qui ne nous ont donné des résultats intéressants qu'après des tatonnements nombreux. Nous avons commencé par le carbure de cérium, dont l'oxyde est particulièrement difficile à étudier à cause de sa grande facilité à se combiner à l'oxygène. Tous les essais que nous avons entrepris dans le but de le sécher à l'air ont été infructueux. Nous avions un instant espéré qu'il serait maniable après dessication: nous avons dû reconnaître qu'il s'oxyde alors avec la plus grande facilité, qu'il absorbe à froid l'oxygène de l'air, cette

---

(I) Demarçay. C.R. I30. II85. I900.

oxydation très rapide dégageant une importante quantité de chaleur. Il n'était donc pas possible d'étudier cet hydrate par les moyens ordinaires.

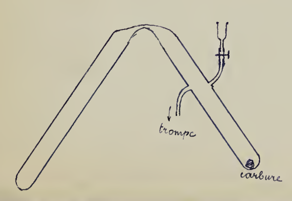
Nous avons alors pensé que nous pourrions utiliser dans ce but son extême facilité à fixer l' oxygène, et que nous déterminerions son degré d'oxydation en mesurant le volume gazeux qu'il peut absorber, le terme final était évidemment l'oxyde cérique. Nous avons préparé dans ce but de l'hydrate céreux en faisant agir un excès d'eau sur du carbure dans le vide. En distillant dans un condenseur refroidi et convenablement disposé l'eau non fixée, le produit était obtenu sec. On faisait pénétrer dans l'appareil par une cloche placée sur la cloche à mercure un volume connu d'oxygène. Après 24 heures, le gaz non absorbé était extrait à la trompe à mercure et mesuré. Le tube où la réaction s'était faite était démonté, l'oxyde qu'il contenait était soigneusement recueilli et le cérium y était dosé. Les chiffres obtenus étaient toujours forts de 6 à 7 %, par rapport à la composition d'un sesquioxyde. Les formules calculées ne correspondaient à rien de précis.

C'est alors que nous avons constaté une importante cause d'erreur dans notre mode opératoire. En évaporant des solutions éthérées des carbures liquides et solides, qui prennent naissance dans l'hydrolyse des carbures, nous avons remarqué que les résidus d'évaporation se résinifiaient avec la plus grande facilité: ils renferment des carbures non saturés qui fixent l'oxygène à froid. Les oxydes que nous obteniòns étaient souillés de ces produits facilement oxydables, d'où résultait une importante cause d'erreur dans nos déterminations.

Il devenait nécessaire de réaliser des lavages à l'alcool et à l'éther, à l'abri de toute trace d'air, avant d'effectuer l'oxydation. On pouvait ainsi espérer qu'au moins la plus grande partie des carbures liquides et solides serait éliminée. Nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant, qui, s'il constitue une manipulation très délicate, présente au moins l'avantage d'être rigoureux.

Un robinet à trois voies maintenu par un support est relié d'une part à un condenseur et à une trompe, d'autre part à une cloche à robinet placée sur une cuve à mercure; sa troisième branche est ligaturée convenablement à un excellent caoutchouc à vide.

Un tube en verre de Thuringe de quarante centimètres de longueur et vingt millimètres de diamètre est fermé à une extrémité: on y soude a environ dix centimètres du fond deux tubulures soudées en sens inverse. Le tube est lavé et séché avec beaucoup de soin. On y place un poids connu de carbure à étudier puis on souffle l'extrémité libre pour la fermer. On coude alors le tube en l'étirant en son milieu. On munit l'une des tubulures d'un petit caoutchouc à vide et d'une pince de Mohr; c'est par là que l'on introduira les liquides que l'on voudra faire réagir. L'appareil est prêt: il présente alors l'aspect représenté sur la figure.




On relie la tubulure libre au caoutchouc de l'appareil fixe décrit plus haut, et, la pince de Mohr étant serrée, on fait le vide.

On introduit lentement de l'eau bouillie par l'entonnoir. La réaction s'opère; quand elle est terminée, on décante dans la seconde branche l'excès du liquide, on introduit

successivement de l'alcool et de l'éther: on agite pour faciliter les contacts, les liquides de lavage sont rassemblés dans la branche libre. Lorsque l'on juge l'opération achevée, et la dernière décantation ayant été soigneusement faite, on scelle à la lampe la partie effilée et coudée qui relie les deux parties de l'appareil: on élimine ainsi les liquides qui ont servi aux lavages. Le vide est alors fait dans l'appareil, le condenseur étant refroidi à -80°. L'éther distille et l'oxyde se dessèche. Lorsque toute trace de liquide a disparu, on dispose le robinet à trois voies de façon à mettre en communication l'oxyde avec la cloche placée sur la cuve à mercure On peut alors faire pénétrer l'oxygène

Après un temps donné, on en tire l'excès a la trompe. Le métal est ensuite dosé dans l'oxyde résultant de cette action et les calculs peuvent être faits avec beaucoup de certitude.

Nous avons effectué cette manipulation sur les oxydes résultant de l'action de l'eau sur les carbures des terres cériques. Elle nous a permis de nous rendre compte si ces oxydes fixaient l'oxygène à froid, et de connaitre la proportion de ce gaz qui était ainsi absorbée. S'il ne se produisait aucune oxydation, on savait que le produit était maniable à l'air. Il ne restait plus qu'à tenir compte de la fixation p possible d'acide carbonique et d'effectuer les manipulations très rapidement pour y doser l'eau d'hydratation.

OXYDE DE CERIUM.- L'oxyde de cérium hydraté produit par l'action de l'eau sur le carbure a été décrit comme blanc; il pr prend à l'air des teintes variées pour se transformer finalement en oxyde cérique hydraté jaune verdâtre.

Le produit que nous avons obtenu dans nos essais était blanc, il ne s'altérait nullement par dessication dans le vide. Ce fait est très important à noter. Si le produit ètudié contenait, comme l'a supposé berthelot, de petites quantités d'un oxyde inférieur CeO, celui-ci pourrait s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'eau, au cours de cette dessication. Il se dégégerait dans ce cas de l'hydrogène, ce que l'on n'observe pas.

Voici les chiffres obtenus par la méthode que nous avons indiquée, d'abord sur les produits non débarrassés des carbures liquides et solides :

| Cérium contenu dans la prise d'essai | Oxygène absorbé | Oxygène % de cérium | Théorie par $Ce^2O^3-CeO^2$ |
|---|---|---|---|
| I.5403 | 7I cc 68 | 46.53 | 39.7 |
| I.9467 | 93.0I | 47.77 | " |

Ces deux expériences prises entre plusieurs autres semblables montrent l'importance de la cause d'erreur. Voici les chiffres obtenus après lavages de l'oxyde à l'alcool et à l'éther :

| Ce | O | Oxygène % de cérium | Théorie |
|---|---|---|---|
| I.5477 | 58.7I | 37.93 | 39.7 |
| I.3226 | 5I.05 | 38.60 | |

Ces chiffres nous conduisent à admettre que nous sommes en présence de l'oxyde $Ce^2O^3$. Les opérations que nous avons faites sur l'oxyde de lanthane peuvent fournir dans une certaine mesure un terme de correction pour les carbures liquides et solides. Les premiers chiffres que nous avons donnés étaient trop fprts; ainsi corrigés, ils se rapprochent de la théorie.

Oxyde de Lanthane.- Les premiers essais faits sur le produit résultant de l'action de l'eau sur le carbure nous ont montré qu'il pouvait absorber l'oxygène à froid.

Voici le résultat d'une expérience faite sur le produit brut non lavé/

Lanthane de la prise d'essai.........I.3920

Oxygène introduit.....................89c96

Soit % 6.43

La même expérience faite après lavages à l'alcool et à l'éther a donné :

Poids de carbure .............0.9597

Oxygène introduit...........20.30

Oxygène retrouvé............I9.30

Cette légère absorption est due à de petites quantités de carbures liquides dont les dernières traces sont fort difficiles à enlever.

Il résulte de là que l'hydrate de lanthane obtenu est stable à l'air. Traité par les acides il fournit les sels de lanthane normaux. C'est donc l'oxyde ordinaire $La^2 O^3$.

Oxydes de Néodyme, Praséodyme et Samarium.- Ces oxydes, résultant de l'action de l'eau sur les carbures, sont eux aussi inaltérables dans l'oxygène à froid: si on les lave ~~aussi~~ avec soin, on observe toujours une absorption due à des carbures liquides. Nous rapporterons simplement les chiffres obtenus

| | poids de carbure | Oxygène absorbé |
|---|---|---|
| Oxyde de néodyme.................. | I.3082 | 0.53 |
| Oxyde de praséodyme............... | I.2II0 | 2.52 |
| Oxyde de samarium................. | I.2567 | 2.93 |

Ces oxydes donnent par dissolution dans les acides des sels de sesquioxydes: Ils appartiennent donc à ce type, et leurs formules sont respectivement

$Nd^2 O^3$ $Pr^2 O^3$ $Sm^2 O^3$

DOSAGE DE L'EAU D'HYDRATION.- Le dosage de l'eau d'hydration dans les oxydes résultant de l'hydrolyse des carbures a pu être fait directement sur ceux de ces produits qui n'étaient pas attaqués par l'oxygène de l'air.

Nous avons essayé de doser l'eau de l'hydrate céreux en scellant dans le vide le tube qui le renfermait.

Ce tube était pesé, ouvert d'un trait de lime et introduit rapidement dans un tube à combustion. Les résultats obtenus ont été peu concordants et on ne peut rien en conclure. Il est, en effet, impossible de débarrasser complétement l'oxyde des carbures liquides qui l'imprègnent. Ces produits très lourds donnent par combustion de l'eau qui vient s'ajouter à celle de l'hydrate et fausse le résultat de l'analyse. De plus, comme nous l'avons constaté sur les autres termes plus maniables, ces hydrates débarrassés de tout excès d'eau par l'action prolongée du vide phosphorique, restent très avides d'humidité. Il n'est pas possible, dans l'appareil que nous avons décrit, de distiller complétement dans un condenseur refroidi l'eau qui reste fixée et qui n'est pas de l'eau d'hydratation. Pour fixer les idées à ce sujet nous dirons que l'hydrate de lanthane que nous allons étudier et qui conserve sur le vide phosphorique environ 14.5 % d'eau, en retenait sur le vide sulfurique une proportion supérieure à celle-ci de 8 %.

Nous avons donc étudié les hydrates de lanthane, néodyme, praséodyme et samarium, sur lesquels l'oxygène est sans action. Nous les avons préparés en attaquant le carbure par de l'eau distillée, dans un petit flacon muni d'un tube de dégagement se rendant sur une petite cuve. Au bout de quelques jours, quand l'action était achevée, le produit obtenu était lévigé longtemps de façon à éliminer la plus grande partie du graphite, lavé soigneusement à l'alcool et à l'éther, et séché d'abord dans le vide sulfurique, puis dans le vide phosphorique. Après ces lavages répétés, les produits obtenus étaient sensiblement inodores: les carbures liquides et solides étaient éliminés; et cependant, nous avons dû reconnaître qu'il en restait des traces fixées sur les oxydes, que les dissolvants ne pouvaient pas enlever.

Les hydrates étudiés sont des sesquioxydes $M\ (OH)^3$. Nous y avons dosé l'eau, par différence d'abord, en chauffant dans un creuset au rouge sombre jusqu'à poids constant; puis par pesée directe en comburant le produit suivant la méthode ordinaire. Les chiffres obtenus ont été très bons dans le premier cas, un peu forts dans le second. Cela tient aux traces de carbures lourds qui très hydrogénés, brûlaient dans l'oxygène pour donner de l'eau. Dans les dosages par différence, le poids seul de ces carbures intervenait et l'erreur était évidemment beaucoup plus faible.

Voici les chiffres obtenus :

HYDRATE de LANTHANE.- Ce produit était blanc Théorie par $La(OH)^3$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chiffres obtenus: | par différence | 14.16 % | 14.21 |
| | | 14.66 | |
| | | 14.56 | |
| | par pesée directe | 15.24 | |
| | | 15.35 | |

HYDRATE DE NEODYME.- Cet hydrate rose, donnait par combustion un oxyde. Anhydre bleuâtre. Théorie

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chiffres obtenus: | par différence | 14.00 % | 13.81 |
| | | 14.27 | |
| | | 14.38 | |
| | Par pesée directe | 14.97 | |

HYDRATE de PRASEODYME.- Ce produit est une poudre verte, brunissant par calcination. En brûlant, il donne un résidu noir de peroxyde. Nous avons vu que la formule de celui-ci est mal connue intermédiare entre $Pr^4O^7$ et $PrO^2$, elle varie de plus pour chaque auteur. Elle change vraisemblablement avec les conditions de formation.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Perte de poids | Théorie pour $Pr^2 O^7$ | 12.01 % | |
| | " $PrO^2$ | 9.92 | |
| | Eau théorique | 14.10 | |
| | Chiffres obtenus | par différence | 11,09 |
| | | | 10,92 |
| | | par pesée | 15,44 |

HYDRATE DE SAMARIUM.- Ce produit semble fixer les carbures acétyléniques d'une façon particulière: il brûle avec une faible incandescence lorsqu'on le chauffe. La combustion a été faite dans un tube de Bohème, sans oxyde de cuivre. Nous avons observé que les carbures liquides se rassemblaient dans les parties froides du tube et s'y résinifiaient.

La combustion nous a donné I % de carbone et I3,3 d'eau. La théorie prévoit pour l'hydrate $Sm(OH)^3$ I3,43.

Il résulte des faits que nous venons d'exposer que l'hydrolyse des carbures des terres rares donne naissance à des oxydes de la forme $M^2O^3$. Il se forme en fait des hydrates que nous avons étudiés pour le lanthane, le néodyme, le praséodyme et le samarium. Ils ont la formule générale

$$M(OH)^3$$

L'hydrate de cérium est oxydable à froid: nous avons montré que c'était aussi un sesquioxyde, et qu'il pouvait être obtenu sec dans le vide. Stable dans ces conditions, il fixe l'oxygène pour donner l'hydrate cérique, et la proportion ainsi absorbée est théorique.

ETUDE DES PRODUITS INTERMEDIAIRES DE LA CARBURATION

DE L'OXYDE CERIQUE.

Nous avons vu, en retraçant l'histoire des carbures des métaux rares, que plusieurs auteurs avaient remarqué des anomalies au cours de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon. Muthmann, Hofer et Weiss obtinrent un produit donnant par l'eau un mélange d'acétylène et d'éthylène. Quelques remarques faites au cours de leurs travaux les amenèrent à supposer qu'il pouvait exister un carbure moins riche que $CeC^2$. Ils n'apportèrent d'ailleurs aucun fait précis pour justifier cette hypothèse.

Sterba (I) admit l'existence d'un oxycarbure dont la formation précéderait celle des carbures au cours de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon. Il isola ce produit, il l'étudia et à la suite de ses recherches crut pouvoir lui donner la formule

$$CeC^2 . 2\, CeO^2$$

Pour le préparer, il chauffait dans une nacelle au four électrique à tube un mélange d'oxyde cérique et de noir de fumée préparé selon les proportions suivantes:

---

(I) Sterba. C.R. t.I34. p. I056. I902

Oxyde cérique  172.2

Noir de fumée  22.

Il utilisait un courant de 600ampères et 120 volts. La chauffe était arrêtée après une minute.

La masse traitée par l'eau, après séparation mécanique des impuretés, se décompose partiellement: selon Sterba, dans les conditions de son expérience, il se formait un mélange de carbure et d'oxycarbure, le premier était seul décomposable par l'eau. On entraîne par un courant d'eau le graphite et l'oxyde, on lave le résidu à l'alcool et à l'éther, et on le sèche.

On obtient des cristaux rouges très nets, pour qui l'analyse donne la décomposition suivante :

C (de 4.50 à 4.80)

Ce ( de 82.5 à 82.80)

La théorie pour l'oxycarbure fournit :

C 4.7

Ce 82.69

Voici quelques propriétés de ce produit. Il est difficilement attaquable par l'eau froide, plus facilement par l'eau bouillante. Les acides le décomposent facilement, en dégageant des carbures d'hydrogène: il se forme un sel céreux soluble et il reste de l'oxyde cérique non dissout. Sterba a simplement caractérisé qualitativement la présence d'oxyde cérique.

L'oxycarbure brûle dans l'oxygène au rouge et se transforme en oxyde cérique. Le fluor l'attaque à 150° et donne un fluorure céreux et de l'oxyde cérique; le chlore donne de même du chlorure céreux et du bioxyde.

Chauffé au four électrique, l'oxycarbure attaque la nacelle qui le contient et se transforme en carbure $CeC^2$.

Les faits apportés par Sterba sont très curieux. L'oxycarbure de cérium serait un type de composés dont on ne connait guère d'autre exemple en chimie. Il nous a paru intéressant de reprendre cette partie pour voir s'il s'agit bien ici d'un composé défini, et dans le cas de résultats confirmant ceux donnés par Sterba, si d'autres métaux ne donneraient pas de dérivés comparables.

Connaissant bien les carbures saturés graphitiques dont nous venons de faire l'étude, nous avons abordé cette partie de notre travail en y apportant les méthodes qui nous ont servi jusqu'ici.

En observant progressivement les phénomènes qui accompagnent la réduction de l'oxyde par le charbon, il était à priori possible d'espérer en retirer quelques idées nouvelles sur le mécanisme de cette réduction. De plus, certains doutes nous sont venus, en lisant le travail de Sterba, sur la nature parfaitement définie du composé qu'il étudie: on est de suite frappé, en effet, par quelques faits qui ne s'expliquent guère.

Tout d'abord, l'oxycarbure de Sterba contient 4,71 % de carbone; pour l'obtenir, il est nécessaire de partir d'un mélange renfermant 12,79 %. On chauffe une minute, c'est à dire que la masse a tout juste le temps de fondre. Le produit brut final renferme au moins cette dernière proportion de carbone. On comprend difficilement pourquoi, si l'oxycarbure est un composé défini, terme de transition entre l'oxyde et le carbure, on ne peut le préparer avec un mélange initial à 4,71 %.

Une autre objection, très sérieuse aussi se présente de

suite à l'esprit. Nous avons vu, Sterba lui-même s'est occupé de la question, que l'oxyde cérique est, au moins en partie, réduit par l'hydrogène pour donner de l'oxyde céreux. Il semble logique dans ces conditions, que le premier terme de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon sera de l'oxyde céreux. Si un produit carburé contient encore de l'oxyde, il est fort probable que c'est le moins oxygéné.

L'oxycarbure formé de $2CeO^2 . CeC^2$, on comprend difficilement la formation d'un tel produit à côté du carbure et même du graphite.

Enfin le fait que sous l'action de l'acide chlorydrique, l'oxycarbure dégage un produit gazeux complétement absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal, semble inexplicable. Nous connaissons la complexité du mélange donné par le carbure de cérium: une différence aussi nette ne peut pas être interprétée par la formule donnée.

Pour essayer de trouver la raison de ces faits, et peut-être la solution du problème, nous avons préparé au four électrique des produits différemment carburés. En étudiant les différents stades de la réduction, nous espérions en suivre la marche et connaître les produits intermédiaires entre l'oxyde et le carbure.

Nous devons dire tout de suite que nos conclusions sont très différentes de celles de Sterba. Nous avons étudié la composition chimique des produits que nous avons préparés, nous en avons fait l'étude métallographique, et les faits que nous apportons ne peuvent laisser aucun doute sur la non existence de l'oxycarbure de cérium.

Au cours de cette partie de notre travail, nous nous somme efforcé d'obtenir une série de produits de plus en plus carburés; Sterba [I] fit une étude systématique de ce genre: il prépara des produits intermédiaires, mais l'étude très incomplète qu'il en fit ne lui permit pas de se rendre un compte exact des faits même qu'il voulait observer.

Nous allons étudier successivement les produits que nous avons obtenus:

I.- Oxyde de cérium partiellement réduit.- La réduction totale de l'oxyde selon la formule suivante :

$$CeO^2 + 4\ C = CeC^2 + 2\ Co$$

On voit que I72 grammes d'oxyde exigent 48 grammes de charbon, SOit 26,6 %.

Le premier produit que nous avons obtenu a été préparé en partant d'un mélange renfermant seulement le dixième de cett[e] quantité. On a chauffé au four à tube, juste à fusion, dans une nacelle de charbon, un mélange d'oxyde et de charbon préparé selon les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Oxyde cérique | I7,20 |
| Charbon | 2,65 |

Le produit obtenu présente un aspect homogène; sa cassure est cristalline et sa couleur rouge très foncé. Il n'est pas attaqué par l'eau: il ne contient donc pas de carbure libr[e].

Nous avons fait la combustion de ce produit brut, puis que l'eau ne permet d'en rien isoler. Sterba avait préparé un Produit à I % du carbone environ. Il en donna l'analyse: le Produit laissant un résidu d'oxyde cérique, il en déduisit simplement la proportion de cérium, le carbone étant pesé comme

d'ordinaire à l'état d'acide carbonique. Son produit étant homogène, il ne tira de son analyse aucune conclusion relative à la formation d'un oxycarbure défini, ce qui, en vérité, serait assez embarrassant.

Au cours des combustions que nous avons faites, nous avons constaté le fait suivant: le résidu de la combustion, qui est de l'oxyde cérique pesait notablement plus lourd que le produit dont nous étions parti. Voici deux de ces analyses:

| | | |
|---|---|---|
| Carbone | % 2,52 | 2,84 |
| Cérium | %84,35 | 84,20 |
| (par différence) Oxygène | % I3.I3 | I2.96 |

Si le mélange initial était formé d'oxyde cérique et de carbure ou d'oxycarbure, fait possible si l'on suppose l'existence d'une solution solide quelconque, le carbone % obtenu peut être calculé en carbure $CeC^2$. Celui-ci en brûlant donne de l'oxyde cérique.

I64.25 donnent I72.25

L'augmentation de poids qui résulte de cette combustion est de 4.85 % de carbure brûlé. Voici les chiffres que nous devrions obtenir dans le cas présent. Les chiffres calculés en carbure $CeC^2$ dans chaque analyse deviennent :

Carbure % : I7.24 I9.4I

L'augmentation de poids correspondante serait :

0.83 0.94

Le fait observé est le suivant :

3.49 3.55



Une troisième analyse avait donné 3.40 % d'augmentation de poids.

La concordance entre ces résultats montre que l'on se trouve bien en présence d'un phénomène constant. Il fallait

en trouver l'explication. Dans ce but, nous avons cherché à étudier les différentes phases de la combustion: nous avons dans ce but placé dans un creuset un poids connu du produit, nous l'avons chauffé pendant des temps très courts et répétés, en pesant entre chaque chauffe. Voici ce que nous avons observé/

Poids de produit : I.3I02

Lorsque le fond du creuset devient rouge, la masse devient incandescente; si l'on cesse de chauffer, la combustion commencée se continue d'elle-même. Le poids du creuset après cette opération était le suivant :

I.3673

L'augmentation de poids est très nette. A priori, il devrait y avoir diminution de poids, par suite du départ du carbone brûlé. La masse est noirâtre à ce moment. En la rechauffant plusieurs fois, jusqu'à poids constant, voici les chiffres successivement obtenus :

I.3567

I.3558

I.3558

Il y a donc diminution de poids dans la deuxième phase: il subsiste une augmentation qui est de

3.48 %

chiffre qui concorde encore d'une façon remarquable avec ceux donnés plus haut. Le produit final est bien de l'oxyde cérique, parfaitement blanc, ayant conservé la forme des cristaux qui l'ont formé.

Ce fait étant acquis, nous avons cherché à obtenir par les acides des produits gazeux dont l'étude pourrait nous apporter des renseignements précieux. Nous avons soumis dans

le vide à l'action de l'acide sulfurique au dixième un poids connu du produit: l'attaque est très difficile et très lente: nous avions obtenu au bout de 3 heures un volume gazeux de 2cc05. L'action de l'iodomercurate laissait un résidu de 0.90, sur lequel l'acide sulfovanadique était sans action. Ce gaz, incombustible, fut caractérisé comme étant de l'air. On a donc obtenu Icc15 d'un gaz absorbable par l'iodomercurate.

Une autre expérience nous a donné après 20 heures, 0cc87 d'un gaz complètement absorbable par l'iodomercurate de potassium.

En résumé donc, nous avons obtenu un produit à 2.6 % de carbone, 84.4 % de cérium; qui par combustion augmente de poids dans la proportion de 3.45 % en moyenne. Il n'est pas attaqué par l'eau: Les acides en dégagent avec difficulté un gaz constitué uniquement par des carbures acétyléniques.

II.- PRODUIT VOISIN DE CELUI DECRIT PAR STERBA.- Nous avons préparé un produit plus riche en carbone que le précédent, en observant les proportions donnés par Sterba. Nous avons chauffé I minute sous 630 ampères et I20 volts un mélange fait de:

| | |
|---|---|
| noir de fumée | II |
| oxyde cérique | 86.I |

La métallographie du produit ainsi obtenu nous a montré qu'il n'était pas homogène. Il est constitué en majeure partie par une masse cristalline noirâtre et tâchetée, tout à fait comparable au produit que nous avons précédemment étudié. On remarque en certaines places un eutectique fait du premier produit et du carbure $CeC^2$ brillant et facilement altérable par l'eau.

Nous avons fait l'étude de ce produit en suivant la

même méthode que dans le premier cas.

L'action de l'eau permet d'en séparer, comme l'a indiqué Sterba, des cristaux brun rouge, inattaquables par ce réactif. On met en contact avec de l'eau le produit brut grossièrement concassé: la décomposition est lente, la masse s'effrite, des gaz se dégagent. On observe des lamelles de graphite et un oxyde hydraté.

Par lévigation, on peut aisément séparer ces impuretés qui sont entraînées; il reste des cristaux qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche dans le vide sulfurique.

Nous avons tout d'abord fait la combustion du produit ainsi séparé, et qui devrait être l'oxycarbure STERBA.

Voici les chiffres obtenus:

| | | |
|---|---|---|
| Carbone % | 6,45 | 6,20 |
| Cérium % | 83,10 | 82,80 |

L'augmentation de poids de la masse brûlée est en moyenne de 2,10 %.

Nous avons cherché ici aussi à étudier les phénomènes successifs qui se produisent au cours de cette combustion. Voici les chiffres obtenus:

| | | |
|---|---|---|
| Poids du produit: | 1,0511 | |
| après incandescence: | 1,1019 | |
| augmentation | | 0,0508 |
| Après calcination: | 1,0819 | |
| | 1,0813 (constant) | |

L'augmentation finale est de 2,87 %

Nous avons ensuite étudié la nature des gaz produits par l'action de l'eau et des acides sur le produit brut et sur les cristaux brun rouge que nous avons séparés.

PRODUIT BRUT.-

Poids traité: 2,0722

Action de l'eau: Volume gazeux obtenu: 39,85

I[e] Partie non condensable dans l'air liquide: I,90

*Combustion: Volume initial .. 1.04*

*Contraction ...... 1.56*

*Acide carbonique Néant.*

Ce gaz est bien de l'hydrogène (contrastion théorique: I,56

II. Partie condensable dans l'air liquide: 37,95

*Après action de l'iodomercurate 4.15*

*Carbures acétyleniques 33.80*

*Après action de l'acide sulfovanadique 2.54*

*Carbures étyléniques 1.61*

La composition du gaz initial est donc:

Volume total: 39,85

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène | I,90 | % 4,76 |
| Carbures acétyléniques | 33,80 | " 84,83 |
| " éthyléniques | I,6I | " 4,044 |
| " saturés | 2,54 | " 6,37 |
| | 39,85 | I00,00 |

Cette action de l'eau a duré 4 heures I/2; dans l'appareil même où on venait de faire le vide on a introduit de l'acide sulfurique au dixième :

II. ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE.-

Volume gazeux obtenu: ....... 80,67

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène | I,I6 | % I,43 |
| Carbures acétyléniques | 79,37 | % 98,39 |

| | | |
|---|---|---|
| Carbures éthyléniques................ | 0,05 % | 0,06 |
| Carbures saturés.................... | 0,09 % | 0,12 |
| | 80,67 | 100,00 |

Sil'on compare ces chiffres avec ceux que nous avons trouvés pour le carbure de cérium, on est frappé de l'augmentation considérable de la proportion de carbures acétyléniques. Nous avons fait agir l'acide sulfurique dilué dans le vide sur les cristaux rouges séparés comme nous l'avons indiqué: Voici le détail de cette expérience:

Poids du produit..............0,7798

Volume gazeux obtenu.........37,60

Après l'action de l'iodomercurate.....néant

Ces gaz sont donc uniquement constitués par des carbures acétyléniques. Nous avons régénéré les gaz de la solution iodomercurique par l'action de l'acide sulfurique concentré. Le volume gazeux ainsi obtenu a été de 36,65. Nous avons essayé de le fractionner en le refroidissant à l'aide d'éther de pétrole refroidi par des vapeurs d'air liquide. Nous n'avons pu obtenir qu'une seule portion. La combustion donne les chiffres suivants:

| | | Théorie pour $C^2H^2$ |
|---|---|---|
| Volume initial. | 1,23 | |
| Contraction.... | 1,95 | 1,85 |
| Acide carbonique | 2,55 | 2.46 |

Ce gaz est donc formé en grande partie d'acétylène avec de petites quantités de carbures plus lourds.

La facilité avec laquelle le volume absorbé par l'iodomercurate a pu en être régénéré presque intégralement montre qu'il n'existe pas ici en proportion sensible de carbures acétyléniques liquides.

III. BRODUIT INTERMEDIAIRE ENTRE CELUI DE STERBA ET LE CARBURE DE MOISSAN

Nous avons obtenu un tel produit, en chauffant juste à fusion, 2 minutes, sous 460 ampères et 120 volts le mélange préparé pour le carbure normal:

Charbon...........24

Oxyde de cérium....96

La masse obtenue présente des caractères extrèmement intéressants que nous allons étudier.

L'étude métallographique de la surface polie montre un produit non homogène: on y remarque une cristallisation en feuilles de fougère de carbure $CeC^2$ brillant dans une masse noirâtre et tachetée comparable à celle que nous avons obtenue dans les opérations précédentes. Cette surface est très altérable, les parties brillantes se décomposant très rapidement à l'air.

Le produit est très graphitique : nous y avons dosé 2,95 % de graphite. Et cependant il n'est pas complètement attaquable par l'eau. Lorsque l'on réalise cette action, on observe la formation d'une poudre rouge qui se décompose rapidement, mêlée d'oxyde et de graphite. Nous l'avons séparée de ces impuretés p par lévigation et nous avons tenté d'étudier les propriétés du produit ainsi obtenu.

Nous avons dû constater qu'il est extrèmement altérable à l'air. Le temps nécessaire pour le séparer et le sécher, suffit pour qu'il se soit à la fin de l'opération beaucoup transformé. Nous avons ainsi obtenu, par dessication dans le vide sulfurique une poudre jaune rougeâtre, dont l'aspect rappelait plutôt celui de l'oxyde cérique que du produit brun rouge dont nous étions parti. Nous en avons fait la combustion, et nous avons trouvé seulement 3,56 % de carbone, chiffre certainement très

inférieur à celui de ce même produit rouge.

Nous pouvions tirer des idées très intéressantes de l'étude du gaz dégagé par l'eau et les acides sur le produit brut et le produit séparé, quoique altéré. Sur le produit brut nous avons fait agir successivement l'eau et l'acide sulfurique dilué, dans le même appareil. Voici les résultats obtenus:

Poids du produit traité: I,7428

I.- ACTION DE L'EAU:

I)°- Partie non condensable dans l'air liquide.......6,20

Combustion: Volume initial 1.33
Contraction ... 1.98
Acide carbonique Néant

2°.- Partie condensable dans l'air liquide..........8I,92

Après action de l'iodomercurate 17.39
Carbures acétyléniques 64.53

Après action de l'acide sulfurique à 63° B.... 16.40
Propylène et homologues 0.99
Après action de l'acide sulfovanadique 10.23
Ethylène .......... 6.17

FRACTIONNEMENT DES CARBURES SATURES:

I° Partie: (Ethane, propane) $9^{cc},57$

Combustion: Volume initial ... 0,71
Contraction ..... 1.84
Acide carbonique ...1.52

Le calcul donne:
$X = 0.64$
$Y = 0.08$ $X + Y = 0.72$

Pour l'ensemble: Ethane .. 8.50
Propane 1.07

2° Partie: 0,26

Combustion: Volume initial 0.28
Contraction .... 0.99
Acide carbonique 1.14

La contraction théorique par de l'isobutane pur serait 0,98, l'acide carbonique I,I2

La composition du gaz total est donc:

Volume total.....87,72

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène.................. | 6,20 % | 7,06 |
| CARBURES acétyléniques...... | 64,53 | 73,56 |
| Propylène et homologues.... | 0,99 | I,I3 |
| Ethylène.................. | 6,I7 | 7,03 |
| Ethane.................... | 8,50 | 9,69 |
| Propane............... .... | I,07 | I,23 |
| Butane.................... | 0,26 | 0,30 |
| | 87,72 | I00,00 |

II.- Partie. Action de l'acide sulfurique sur le produit restant non attaqué, dans le même appareil.

I°.- Partie non condensable dans l'air liquide.

I,34

La combustion concorde avec celle de l'hydrogène pur.

2°.- Partie condensable dans l'air liquide:

70,50

*Après action de l'iodomercurate 5.03*

*Carbures acétyléniques ... 65.47*

*Après action de l'acide sulfovanadique 3,51*

*Carbures éthyléniques ..... 1.51*

LE résultat d'ensemble est le suivant:

Gaz total: 7I,84

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène................. | I,34 % | I,87 |
| Carbures acétyléniques.... | 65,47 % | 9I,I3 |
| " éthyléniques..... | I,52 % | 2,II |
| " saturés.......... | 3,5I % | 4,89 |

DANS ce cas encore, nous pouvons observer une augmentation très nette de la proportion de carbures acétyléniques.

Nous avons fait agir l'acide sulfurique au dixième sur le produit altéré à 3,56 % de carbone dont nous avons donné l'analyse. Opérant sur 0,7366 de ce produit, nous avons obtenu I8,92 d'un gaz complètement absorbable par la solution d'iodomercurate de potassium.

Le produit est incomplètement attaqué par l'acide. Il reste une notable quantité d'oxyde cérique sur lequel l'acide sulfurique dilué est sans action.

Comme nous l'avons constaté dans le cas précédent, le produit rouge donne par l'action de l'acide sulfurique uniquement des carbures acétyléniques. Les analyses de gaz faites sur le produit brut montrent que dans la seconde partie, il restait du carbure $CeC^2$ non décomposé par l'eau, parce que l'oxyde précédemment formé empêchait son attaque.

Si l'on pousse la carburation de l'oxyde plus loin, on atteint le carbure $CeC^2$ décrit par Moissan, que nous avons précédemment étudié et qui est complètement attaqué par l'eau sans formation de produit rouge. L'oxyde que nous avons analysé dans le chapitre précédent, obtenu avec des carbures très graphitiques, était toujours parfaitement blanc.

Pour résumer tous les faits acquis, avant d'en chercher explication, nous avons constaté que, au cours de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon, il se forme des produits cristallisés, de couleurs rouge plus ou moins foncée. Sur les surfaces polies, tous ces produits, quoique de composition différente, se présentent comme des masses grisâtres tachetées de parties plus foncées, tout à fait semblables les unes aux autres. A partir d'une certaine teneur en carbone, on voit apparaitre un eutectique formé par ce produit et du carbure, $CeC^2$. A mesure que la proportion de carbone augmente, la quantité de ce carbure

augmente aussi; on le voit alors cristalliser dans la masse brune et indépendamment d'elle.

Tous ces produits rouges donnent sous l'action des acides uniquement des carbures acétyléniques. Le sel formé simultanément dans cette attaque est un sel céreux; l'oxyde correspondant est donc $Ce^2 O^3$.

Enfin, la combustion de ces produits se fait avec augmentation de poids, ce qui ne peut s'expliquer que par fixation d'oxygène

Avant d'interpréter ces faits très nets, il convient de bien remarquer qu'aucun des produits obtenus n'est un produit défini; Il y a évidemment tout le long de la carburation une graduation qui se retrouve dans toutes les propriétés étudiées.

La fixation d'oxygène à la combustion est corrélative de l'oxydation d'un oxyde inférieur qui est évidemment ici de l'oxyde céreux $CE^2 O^3$. La carburation de l'oxyde cérique comporte le premier stade suivant:

$$2 CeO^2 + C = Ce^2 O^3 + CO$$

Nous verrons plus tard que les chiffres obtenus dans nos combustions concordent bien avec l'oxydation de cet oxyde céreux

$$CE^2O^3 + O = 2CEO^2$$

D'autre part le fait que tous ces produits donnent par les acides uniquement des carbures acétyléniques nous a amené à supposer qu'il pourrait exister un carbure $CEC^3$ formé aux dépens de l'oxyde céreux précédemment obtenu:

$$CE^2 O^3 + 6C = 2CEC^3 + 3CO.$$

+ ~~Ils contiennent encore des traces d'oxyde cérique non réduit, ce qui expliquerait les réactions faites par STERBA, qui en a toujours caractérisé qualitativement, en l'utilisant à réduire de l'acide iodhydrique pour dégager de l'iode. Nous avons refait cette réaction qui a toujours été positive.~~

Cette hypothèse permet de rendre très bien compte du dégagement d'acétylène. Dans la formule $CEC^3$, le cérium est trivalent comme dans l'oxyde céreux; de plus, le rapport du carbone au cérium y est le même que celui de l'oxygène au cérium dans ce dernier, en tenant compte des valences du carbone et de l'oxygène; on voit de suite que par l'eau un tel composé donnerait:

$$2\ CEC^3 + 3\ H^2O = 3C^2\ H^2 + CE^2\ O^3.$$

Tous les produits rouges obtenus seraient des solutions solides de ce carbure dans l'oxyde céreux fondu.

Ils contiennent encore des traces d'oxyde cérique non réduit, ce qui expliquerait les réactions faites par STERBA, qui en a toujours caractérisé qualitativement, en l'utilisant à réduire de l'acide iodhydrique pour dégager de l'iode. Nous avons fait cette réaction qui a toujours été positive.

Voici résumés les chiffres obtenus, en prenant la moyenne de nos déterminations:

| | Carbone combiné % | augmentation de poids par Combustion | Gaz produits par les acides |
|---|---|---|---|
| Oxyde très incomplètement réduit | 2,60 | 3,45 | C.acétyléniques |
| Produit de Sterba(d'après cet auteur) | 4,70 | | -- |
| Produit voisin de celui de Sterba | 6,30 | 2,50 | -- |
| Produit intermédiaire | peu stable | | -- |
| Carbure homogène graphitique | I4,6I | | Mélange complexe |

Le composé $CEC^3$ ne serait stable que dans des limites de températures assez restreintes, et se dissocierait à partir d'un point donné pour donner du carbure $CEC^2$ et du carbone libre. Celui-ci serait utilisé d'une part à réduire l'oxyde céreux non réduit; l'excès soluble dans le carbure $CEC^2$ DONNERait par refroidissement du graphite.

Cette interprétation trouve dans les faits que nous avons exposés une série de preuves indiscutables; nous n'avons rele-

vé dans aucune expérience aucun fait qui vienne le contredire Nous allons reprendre les expériences que nous avons rapportées et voir comment les résultats obtenus concourent tous à justifier l'hypothèse que nous venons de faire.

Oxyde partiellement réduit.- Les combustions que nous avons données indiquaient:

| | | |
|---|---|---|
| Carbone % | 2,52 | 2,84 |
| Augmentation de poids par combustion% | 3,49 | 3,55 |

On calcule à quelle quantité de carbure $CEC^3$ CORRESPOND cette teneur en carbone; par différence, on trouve la proportion d'oxyde céreux:

| | | |
|---|---|---|
| Carbure $CEC^3$ % | I3,90 | I2,33 |
| Oxyde céreux | 86,I0 | 87,67 |

La combustion de ces deux produits donne:

$$CEC^3 + 5\ O = CEC^2 + 3\ CO$$

I76,25 I72,25

Diminution de poids: 2,33 % de $CeC^3$

$$Ce^2O^3 + O = 2CeO^2$$

I64,25 I72,25

Augmentation de poids: 4,86 % de $Ce^2O^3$

On voit qu'un produit constitué selon les proportions que nous venons de calculer donnera par combustion les variations de poids suivantes:

| | | |
|---|---|---|
| Augmentation dûe à l'oxyde céreux | 4,I8 | 4,26 |
| Diminution dûe au carbure $CeC^3$ | 0?32 | 0,29 |
| Augmentation théorique | 3,86 | 3,97 |
| Chiffres obtenus | 3,49 | 3,55 |

La différence est due à la présence d'une petite quantité d'oxyde cérique.

Enfin, on peut calculer la composition théorique en carbone, cérium et oxygène des produits analysés, et leur comparer les c chiffres obtenus. Voici ce calcul:

| | Trouvé | Théorie | Trouvé | Théorie |
|---|---|---|---|---|
| Carbone % | 2.52 | 2.52 | 2.84 | 2.84 |
| Cérium | 84.67 | 84.35 | 84.20 | 84.58 |
| Oxygène | I2.8I | I3.I3 | I2.96 | I2.58 |

Nous rappelerons que nous avons fait une expérience pour fractionner le phénomène de la combustion du produit. Les chiffres ont été les suivants:

poids de carbure I.3I02

Après incandescence I.3673. augmentation 4.35 %

Après calcination prolongée I.3558. diminution 0.88 %

La première phase du phénomène est évidemment due à l'oxydation de l'oxyde céreux: elle se produit à température relativement basse, et dès qu'elle est amorcée, elle se continue d'elle-même; la seconde phase qui exige pour s'achever une température maintenue longtemps assez élevée, est due à la combustion du carbure avec perte de carbone. On voit tout de suite que l'augmentation observée est plus élevée que celle que nous avons calculée (4.I8), de même que la diminution dans la seconde partie (0.32).

La discordance est frappante et nous avons cherché à l'expliquer. L'hypothèse qui se présente de suite à l'esprit est la suivante: tandis que l'oxyde brûle, une certaine proportion de carbure peut aussi brûler, et l'acide carbonique formé se combiner à l'oxyde, pour donner un carbonate. Il en résulterait une augmentation de poids supplémentaire. Lorsque l'on chauffe plus fort, ce carbonate formé transitoirement se dissocie et le

carbure achève de se comburer ;d'où une perte plus grande que celle que l'on peut prévoir pour la simple combustion du carbure.

Les faits sont venus justifier cette interprétation. Nous avons en effet repris l'expérience différemment. Nous avons placé dans un creuset une certaine quantité de produit à étudier. Après incandescence, le produit refroidi a été traité dans une cloche par de l'acide sulfurique au dixième nous avons obtenu 13cc,9 de gaz dont 6cc,10 étaient absorbables par la potasse et le reste par l'iodomercurate de potassium alcalin. Dans un autre essai, nous avons caractérisé l'acide carbonique par formation de carbonate de baryte. Nous avions un mélange de carbonate et de carbure $CeC^3$. Le phénomène est bien net.

Tous ces faits concourent donc à montrer que le produit à 2.6 % de carbone que nous avons préparé est constitué par une solution solide de carbure de cérium $CeC^3$ dans l'oxyde céreux fondu.

<u>PRODUIT VOISIN DE CELUI DE STERBA</u>.- Les combustions que nous avons données indiquent en moyenne une teneur en carbone de 6.30 % et une augmentation de poids de 2.10 %. Faisons le même calcul que pour le produit précédent, pour trouver la composition du mélange calculée comme carbure $CeC^3$ et oxyde céreux. On trouve:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxyde céreux | 68.43 | augmentation | 3.32 |
| Carbure $CeC^3$ | 31.57 | diminution | 0.74 |
| | | | 2.58 |
| | | Trouvé | 2.10 |

La différence est toujours dans le même sens que précédemment: elle est due à la présence d'oxyde cérique.

Voici la composition centésimale du produit :

| | | Théorie | Trouvé |
|---|---|---|---|
| Carbone | % | 6.30 | 6.30 |
| Cérium | % | 83.53 | 83.10 |
| Oxygène | % | 10.15 | 10.60 |

Nous avons observé comme dans le cas précédent que le produit résultant de l'incandescence à l'air du produit initial contenait un carbonate et un carbure.

NOus avons fait agir l'acide sulfurique qui a libéré un mélange d'acide carbonique et d'acétylène.

PRODUIT INTERMEDIAIRE ENTRE CELUI DE STERBA ET LE CARBURE.- La facile décomposition de ce produit empêchant son étude analytique rigoureuse, nous ne pouvons apporter aucune conclusion analogue aux précédentes; mais ce produit présente cependant des particularités intéressantes.

Le produit rouge que l'on sépare du produit brut est évidemment très riche en carbone: il doit être constitué surtout par du carbure $CeC^3$: la présence dans la masse de 2.95 % de graphite montre bien que ce produit plus carburé était en voie de décomposition, lorsque l'on a arrêté la chauffe.

En résumé, il résulte des faits que nous venons d'exposer que la formation de carbure de cérium $CeC^2$ à partir de l'oxyde cérique est précédée de termes intermédiaires de réduction. Le phénomène passe par les trois stades suivants:

$$2\ CeO^2 + C = Ce^2O^3 + Co$$

$$Ce^2O^3 + 9\ C = 2\ CeC^3 + 3\ C^O$$

$$CeC^3 = CeC^2 + C$$

Le carbure $CeC^3$ est soluble dans l'oxyde céreux fondu et les produits obtenus sont des solutions solides de cette nature.

Ces faits expliquent pourquoi il n'est pas possible d'obtenir de fontes de cérium qui ne soient pas très graphitiques. On ne peut pas, en réduisant l'oxyde cérique par le charbon, obtenir de carbure pur, comme cela est possible pour les autres métaux. La solubilité de $CeC^3$ dans l'oxyde fondu est évidemment fonction de la température; lorsqu'ensuite se produit la décomposition, une forte proportion de carbone est libérée dont une partie carbure l'oxyde céreux restant; l'excès reste libre et donne du graphite.

Le carbure $CeC^3$, est facilement décomposable par l'eau pour donner de l'acétylène pur; lorsque dans les solutions solides sa proportion est faible, l'oxyde céreux inattaquable empêche cette action; seuls les acides qui dissolvent l'oxyde peuvent produire une réaction totale et du même genre.

# C O N C L U S I O N S

......

Les recherches que nous avons exposées dans ce mémoire et que nous présentons pour le Prix GOBLEY, nous ont permis d'observer les faits suivants :

I°-Les carbures des terres rares sont des composés parfaitement définis, se présentant sur des surfaces polies sous un aspect très homogène .

2°- L'action de l'eau sur ces carbures donne des mélanges complexes d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux. Aucun d'eux ne donne de méthane. Nous avons décelé dans ces gaz, outre l'hydrogène,une proportion assez forte d'acétylène et d'allylène, de l'éthylène et du propylène, des carbures saturés surtout constitués par de l'éthane avec des proportions plus faibles de propane et d'isobutane.

La composition du mélange reste assez semblable à elle-même pour tous ces carbures: la proportion donnée par gramme de carbure décroît à mesure que les produits sont moins graphitiques.

3°- Il se forme simultanément dans cette hydrolyse des sesquioxydes $M^2O^3$; les quatre derniers que nous avons pu étudier nous ont montré une teneur en eau correspondant à la formule $M(OH)^3$.

4°- Nous avons montré que l'oxyde céreux hydraté est stable dans le vide, à l'abri de l'oxygène. On peut parfaitement l'obtenir sec dans ces conditions. Il reste très altérable

et susceptible de s'oxyder à l'air avec dégagement de chaleur et formation d'oxyde cérique hydraté.

5°- La réduction de l'oxyde cérique par le charbon donne une série de termes intermédiaires avant d'être totale. L'augmentation de poids par combustion et l'analyse des gaz formés par l'action de l'eau et des acides sur des produits de plus en plus carburés nous a montré la présence d'oxyde céreux et d'un carbure $CeC^3$, à côté d'un peu d'oxyde cérique non réduit. Les réactions suivantes se sont donc successivement opérées :

$$2\ CeO^2 + C = Ce^2O^3 + CO$$

$$Ce^2O^3 + 3\ C = 2\ CeC^3 + 3\ Co$$

$$CeC^3 = CeC^2 + C$$

Les produits que nous avons obtenus étaient des solutions solides de ce carbure $CeC^3$ dans l'oxyde céreux fondu. Leur hydrolyse donne des carbures acétyléniques purs. Ce carbure $CeC^3$ s'hydrate par l'eau de la façon suivante:

$$2\ CeC^3 + 3\ H^2O = Ce^2\ O^3 + 3\ C^2\ H2$$

Nous avons caractérisé à côté de l'acétylène des traces de propylène.

6°- Nous avons ainsi montré que le carbure de cérium ne peut pas être obtenu avec moins de 3.5 à 4 % de graphite. L'analyse des autres carbures que nous avons donnée montre une teneur en graphite plus faible, décroissante è mesure que l'on avance vers le samarium, qui n'en renferme que 0.5 % environ. Ce fait joint à cette constatation que la réduction des oxydes autres que celui de cérium est plus difficile que pour celui-ci, et se fait par conséquent à température plus élevée, montre que s'il existe pour ces métaux des carbures $MC^3$, ceux-ci sont dissociés à des températures voisines de la fusion de l'oxyde. On ne peut donc les obtenir par réduction.

L'hydrolyse des carbures des terres rares se produit, comme l'a admis M. Delépine suivant la réaction suivante :

$$2\ MC^2 + 3\ H^2O = M^2\ O^3 + 2\ C^2\ H^2 + H^2$$

L'hydrogénation de l'acétylène donne ultérieurement de l'éthylène et de l'éthane. Il ne se forme pas trace de méthane.

La présence des homologues supérieurs peut être expliquée par l'existence de carbures diversement polymérisés:

$$2\ (MC^2)^3 + 9\ H^2\ O = 3\ M^2\ O^3 + 4\ C^3\ H^4 + H^2$$

$$(MC^2)^2 + 3\ H^2\ O = M^2\ O^3 + C^4\ H^6$$

ou par l'hydrogénation de l'acétylène suivant le mode suivant:

$$3\ C^2\ H^2 + H^2 = 2\ C^3\ H^4$$

$$2\ C^2\ H^2 + H^2 = C^4\ H^6$$

Le fait que le carbure $CeC^3$ donne un peu de propylène semblerait justifier la première hypothèse. La seconde, qui correspond à des faits que l'on n'a jamais observés ailleurs peut être juste, si l'on considère que les deux gaz acétylène et hydrogène naissent tous les deux à la fois d'un même molécule, et que leur action réciproque peut se trouver pour cela bien plus profonde.

Les deux modes d'action peuvent d'ailleurs se superposer.

